

**Entwicklung stationärer Phasen
für die Kationenchromatographie
zur Analyse mono- und divalenter Kationen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Anne Katharina Rieß
aus Wölfersheim

Marburg/Lahn 2009

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Disseration am 17.12.2009 angenommen.

Erstgutachter und Betreuer: Prof. Dr. A. Seubert

Zweitgutachter: Prof. Dr. U. Tallarek

Tag der mündlichen Prüfung am 17.12.2009.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2006 bis Dezember 2009 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Seubert angefertigt.

Für die Überlassung des Themas, sein reges Interesse am Zustandekommen der Arbeit und seine freundliche Unterstützung möchte ich Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danken.

Für die freundliche Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. U. Tallarek.

Den Mitarbeitern der Service-Abteilungen des Fachbereichs Chemie, insbesondere der NMR-Abteilung, der Masse-Abteilung und der Routineanalytik möchte ich herzlich für die Aufnahme der NMR- und Massespektren sowie der Durchführung der Elementaranalysen danken. Mein Dank gilt auch Frau A. Bier für die freundliche Bereitstellung des Autoklaven, Herrn R. Penzel für die REM-Aufnahmen der Trägermaterialien, Frau K. Schabram für die Charakterisierung des organischen Polymerharzes mittels inverser Größenausschlusschromatographie und Herrn Wegener der Firma Bruker für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren.

Mein besonderer Dank gilt der Firma Metrohm AG, Herisau, für die finanzielle und materielle Unterstützung, insbesondere den Mitarbeitern der Säulenproduktion für die Belegung der PBDMA-Säulen und die Bereitstellung des Copolymers.

Beigetragen zu dieser Arbeit haben auch die Vertiefungsstudenten M. Fritsch, T. Kaib, D. Stöckel, M. Drüschler, K. Lungfiel und D. Schneider.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Seubert, L. Sonnenschein, K. Müller, D. Nette, M. Bierschenk, P. Gödecke, M. Wacker, J. Windhaus, T. Villnow, M. Fritsch, A. Peukert und A. Beermann, möchte ich herzlich danken für das angenehme Arbeitsklima und die fruchtbaren Diskussionen zu gerätetechnischen oder synthetischen Fragestellungen. Insbesondere meinen Labor-Mitbewohnern V. Theis und J. Knöll gilt mein Dank für drei schöne Jahre in der Labor-WG. Für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis danke ich den ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, M. Raskop, A. Grimm und O. Happel. R. Penzel und den ehemaligen und jetzigen Auszubildenden N. Fritzler und C. Westrupp möchte ich für die tatkräftige Unterstützung jeglicher Art danken.

Den „Chemie“-Mädels, S. Eckhardt, A. Jansen, M. Lauz, C. Rösser und K. Schabram, danke ich für die schöne „Frei“-Zeit während des Studiums von der AGP-Box bis zum Ende der Doktorarbeit, die Beantwortung einiger OC-Fragen und der moralischen Unterstützung in den stressigen Zeiten.

Allen Menschen, die mehr oder weniger Seiten dieser Arbeit korrigiert haben, gilt mein besonderer Dank.

Ein großes Dankeschön sei an dieser Stelle allen Freunden und insbesondere meiner Familie gesagt, die mich in allen Lebenslagen begleitet und unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Anne Katharina Rieß

Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse mono- und divalenter Kationen

Stichworte: stationäre Phase, Polymerbeschichtung, Graft-Polymerisation, Kationenchromatographie

Kationenaustauscher wurden durch Polymerbeschichtung von Silicagelen mit Polybutadienmaleinsäureanhydrid dargestellt. Durch Variation wichtiger Syntheseparameter konnten Copolymere mit kleinem Molekulargewicht und alternierender Copolymerabfolge erhalten werden. Die resultierenden Kationenaustauscher zeigten alle eine erfolgreiche Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen in angemessenen Analysenzeiten. Die Anwendung des Retentionsmodells ergab einen Retentionsmechanismus, der allein durch Ionenaustausch wirkt.

Anschließend wurde Entwicklung neuer Synthesewege zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher mit einer Graftpolymerisation von Styrolderivaten an Polystyrol-Divinylbenzol durchgeführt. Für die Anwendung dieser Methode wurden zunächst Syntheserouten für Styrolverbindungen, die eine dem PBDMA-ähnliche Struktur aufwiesen, entwickelt. Anschließend wurden verschiedene Carbonsäuren, wie Vinylbenzylasparaginsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, Vinylbenzoesäure, Vinylphenylelessigsäure, Vinylphenylbernsteinsäure und Vinylphthalsäure in der Graftpolymerisation eingesetzt und Kationenaustauschermaterialien in unterschiedlichen Kapazitätsbereichen erhalten.

Die ionenchromatographische Charakterisierung ergab, dass beim Einsatz der Dicarbonsäurefunktionalität eine erfolgreiche Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen erreicht wurde. Durch Bestimmung des pK_S -Wertes der funktionellen Gruppen und Anwendung des Retentionsmodells an den unterschiedlichen Austauschermaterialien konnten Aussagen über die Selektivität der Kationenaustauscher in Abhängigkeit von der Austauscherstruktur getroffen werden.

Abstract

Anne Katharina Rieß

Development of stationary phases for the analysis of mono- and bivalent cations in cation exchange chromatography

Keywords: stationary phase, coating, grafting, cation chromatography

Cation exchangers were synthesized via coating silica materials with polybutadienemaleic anhydride. Variation of important synthetic parameters yielded in polymers with a low molecular weight and an alternating structure. The cation exchangers were able to separate alkaline and earth alkaline metal-ions efficiently in appropriate analysis times. Application of the retention model showed retention mechanism using only ion exchange.

New cation exchangers were synthesized via graft polymerization of styrene derivatives to polystyrene-divinylbenzene. Synthesis were developed to achieve styrene derivatives with a structure similar to PBDMA. Different carboxylic acids were used in the graft polymerization: Vinylbenzenephosphonic acid, vinylbenzoic acid, vinylphenylacetic acid, vinylphenylsuccinic acid and vinylphthalic acid. Cation exchangers with different capacity ranges were obtained. Ion exchangers with dicarboxylic acid functionality were able to separate alkaline and earth alkaline metalions successfully. Due to the determined pK_a -values and appliance of the retention model statements about selectivities in order to the exchange structure were made.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Grundlagen der Chromatographie | 7 |
| 2.1 | Chromatographische Kenngrößen | 8 |
| 2.2 | Chromatographische Trennleistung | 10 |
| 2.2.1 | Klassische Theorie | 10 |
| 2.2.2 | Kinetische Theorie | 11 |
| 2.3 | Ionenchromatographie | 12 |
| 2.3.1 | Mechanismen in der Ionenchromatographie | 12 |
| 2.3.2 | Apparativer Aufbau | 14 |
| 2.4 | Retentionsmodell für die Kationenchromatographie | 17 |
| 3 | Stationäre Phasen für die Kationenchromatographie | 21 |
| 3.1 | Trägermaterialien für die Kationenchromatographie | 22 |
| 3.1.1 | Silicagel | 22 |
| 3.1.2 | Organische Polymerharze | 23 |
| 3.2 | Funktionelle Gruppen in der Kationenchromatographie | 26 |
| 3.2.1 | Sulfonsäuren | 28 |
| 3.2.2 | Carbonsäuren | 29 |
| 3.2.3 | Phosphonsäuren | 31 |
| 3.2.4 | Kronenether | 31 |
| 3.3 | Kommerzielle Materialien zur Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen - Stand der Technik | 32 |
| 3.4 | Einfluss der mobilen Phase und der Temperatur in der Kationenchromatographie | 38 |
| 3.4.1 | Eluenten für die Kationenchromatographie | 38 |
| 3.4.2 | Temperatureffekte in der Kationenchromatographie | 40 |
| 4 | Polymerisationsverfahren zur Darstellung von Ionenaustauschern | 43 |
| 4.1 | Grundlagen der radikalischen Polymerisation | 43 |
| 4.1.1 | Copolymerisation | 44 |
| 4.2 | Emulsionspolymerisation zur Darstellung organischer Trägermaterialien | 46 |
| 5 | Darstellung polymerbeschichteter Ionenaustauscher | 51 |
| 5.1 | Synthese des Polybutadienmaleinsäureanhydrids | 52 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1.1 | Stand nach der Diplomarbeit | 53 |
| 5.1.2 | Weiterführende Untersuchungen der Copolymersynthese | 55 |
| 5.2 | Darstellung von Ionenaustauschern durch Coating des Trägermaterials | 59 |
| 5.3 | Chromatographische Eigenschaften | 59 |
| 5.4 | Betrachtungen zum Retentionsmechanismus des PBDMA-Kationenaustauschers . . | 63 |
| 5.5 | Zusammenfassung und Ausblick | 71 |
| 6 | Synthese oberflächenfunktionalisierter Ionenaustauscher durch Graften von Vinylcarbonsäuren | 73 |
| 6.1 | Graften von Vinylcarbonsäuren | 75 |
| 6.2 | Anwendung des Retentionsmodells | 79 |
| 6.3 | Zusammenfassung und Ausblick | 79 |
| 7 | Die EVO-Methode | 83 |
| 7.1 | Die EVO-Methode zur Darstellung von stark basischen Anionenaustauschern und stark sauren Kationenaustauschern | 83 |
| 7.2 | Mögliche Ionomere für die EVO-Methode zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher | 86 |
| 8 | Synthese und Charakterisierung neuer Styrolerivate zum Einsatz in der Kationenchromatographie | 89 |
| 8.1 | Synthese der Monocarbonsäuren | 89 |
| 8.1.1 | Synthese der Vinylbenzoesäure | 89 |
| 8.1.2 | Synthese der Vinylphenylelessigsäure | 90 |
| 8.2 | Synthese der Dicarbonsäuren | 91 |
| 8.2.1 | Synthese der Vinylbenzylasparaginsäure | 92 |
| 8.2.2 | Synthese der Vinylbenzylbernsteinsäure | 93 |
| 8.2.3 | Synthese der Vinylphthalsäure | 94 |
| 8.2.4 | Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure | 96 |
| 8.3 | Synthese der <i>p</i> -Vinylbenzylphosphonsäure | 102 |
| 8.4 | Zusammenfassung und Ausblick der Synthese | 102 |
| 8.5 | Acidität der synthetisierten Säuren | 107 |
| 8.5.1 | Vinylbenzoesäure | 109 |
| 8.5.2 | Vinylphenylelessigsäure | 110 |
| 8.5.3 | Vinylphenylbernsteinsäure | 110 |
| 8.5.4 | Vinylphthalsäure | 111 |
| 8.5.5 | Vinylbenzylphosphonsäure | 111 |
| 8.5.6 | Zusammenfassung Säurekonstanten | 112 |
| 8.6 | Kinetische Untersuchungen des Homopolymerisationsverhaltens der synthetisierten Styrolerivate | 113 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 8.7 | Thermogravimetrische Analyse der Styrolcarbonsäuren | 128 |
| 9 | Synthese und Charakterisierung oberflächenfunktionalisierter Kationenaustauscher durch Graften von Styrolderivaten | 131 |
| 9.1 | Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie der synthetisierten Ionenaustauscher | 133 |
| 9.2 | Übertragung der EVOIII-Methode auf Kationenaustauscher mit Monofunktionalität . | 136 |
| 9.3 | Synthese von Kationenaustauschern aus Styrolcarbonsäuren in Abhängigkeit von Ionomer- und Radikalstarterkonzentration | 138 |
| 9.4 | Ionenchromatographische Charakterisierung von Kationenaustauschern in Abhängigkeit der Austauscherstruktur | 146 |
| 9.4.1 | Vinylbenzoesäure | 146 |
| 9.4.2 | Vinylphenylelessigsäure | 151 |
| 9.4.3 | Vinylphenylbernsteinsäure | 157 |
| 9.4.4 | Vinylphthalsäure | 163 |
| 9.4.5 | Vergleich von Ionenaustauschern in Abhängigkeit von der Austauscherstruktur | 168 |
| 9.5 | Darstellung bifunktionaler Austauscher | 174 |
| 9.6 | Suppressierte Messungen an Kationenaustauschern mit Dicarbonsäurefunktionalität . | 179 |
| 10 | Experimenteller Teil | 185 |
| 10.1 | Eingesetzte Chemikalien und verwendete Reinigungs- und Trocknungsverfahren . . | 185 |
| 10.2 | Synthese des Copolymers Polybutadienmaleinsäureanhydrid | 189 |
| 10.2.1 | Darstellung des Copolymers | 189 |
| 10.2.2 | Programmierung des Dosinos | 195 |
| 10.2.3 | Bestimmung der Molekulargewichtes der Copolymere | 197 |
| 10.3 | Darstellung der gecoateten Ionenaustauscher | 197 |
| 10.3.1 | Belegung des Trägermaterials | 197 |
| 10.3.2 | Packen der Trägermaterialien | 198 |
| 10.4 | Darstellung der oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauscher | 198 |
| 10.4.1 | Durchführung der Graftpolymerisation | 198 |
| 10.4.2 | Packen der Trägermaterialien | 198 |
| 10.5 | Kapazitätsbestimmung | 199 |
| 10.5.1 | Bestimmung der Kapazität durch Verdrängungsverfahren mit online-Detektion | 199 |
| 10.5.2 | Bestimmung der Kapazität mit Hilfe der Elementaranalyse | 200 |
| 10.5.3 | Bestimmung des Schwefelgehaltes mittels ICP-AES | 200 |
| 10.6 | Synthese der Monocarbonsäuren | 202 |
| 10.6.1 | Synthese der Vinylbenzoesäure | 202 |
| 10.6.2 | Synthese der Vinylphenylelessigsäure, AR02 | 204 |
| 10.7 | Synthese der Styroldicarbonsäuren | 206 |
| 10.7.1 | Synthese von Vinylbenzylasparaginsäure AR07 | 206 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 10.7.2 | Synthese von Vinylbenzylbernsteinsäure AR06 | 209 |
| 10.7.3 | Synthese der Vinylphthalsäure | 211 |
| 10.7.4 | Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure | 213 |
| 10.8 | Synthese von Vinylbenzylphosphonsäure AR05 | 217 |
| 10.8.1 | Darstellung von Vinylbenzylphosphonat AR25 | 217 |
| 10.8.2 | Darstellung von Vinylbenzylphosphonsäure AR05 | 218 |
| 10.9 | Ionenchromatographie | 219 |
| 11 | Zusammenfassung und Ausblick | 221 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Ionenchromatographie (IC) ist eine der am häufigsten angewendeten Methoden zur Analyse ionischer Spezies in wässriger Lösung und zeichnet sich durch eine schnelle, empfindliche, selektive und simultane Bestimmung aus. Die Trennung der Analyte erfolgt auf der stationären Phase, welche somit das wichtigste Bestandteil zur Steuerung der Austauscherelektivität bildet.

Die Darstellung solcher synthetischer Austauschermaterialien gelang erstmals im Jahre 1935 durch *Adam und Holmes*. [1] Durch Polykondensation von Formaldehyd und Phenol wurde Bakelit erhalten, welches durch anschließende Sulfonierung oder Aminierung als Ionenaustauscher eingesetzt wurde. Zur Weiterführung bestehender Konzepte bestand in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, neue Synthesewege für stationäre Phasen zum Einsatz in der Kationenchromatographie zu entwickeln. Erste Beschreibungen der Ionenaustauschchromatographie erfolgten durch *I. Taylor* und *H. Urey* im Jahr 1938. [2] Die Anwendung synthetischer, stark saurer Kationenaustauschermaterialien in der Chromatographie wurden innerhalb des sogenannten „Manhattan-Projektes“ realisiert. Einsatzgebiet dieser Kationenaustauscher war die Trennung und Isolierung radioaktiver Lanthanoidisotope. [3] Die Synthese schwach saurer Kationenaustauscher gelang im Jahr 1949 in Form von quervernetzten Methacrylataustauschern durch *Hale und Reichenberg*. Die Synthese erfolgte durch Copolymerisation von Divinylbenzol und Polymethacrylsäure. [4] Copolymere aus Ethylenbismethacrylat und Methacrylsäure entwickelten im gleichen Jahr *Kunin und Barry*. [5]

Kommerzielle Anwendungen der Ionenchromatographie (IC) wurden 1975 nach der Entwicklung der Zweisäulentechnik durch *Small, Stevens und Baumann* möglich. Sowohl Anionen- als auch Kationenchromatographie an stark basischen bzw. stark sauren Austauschermaterialien mit gleichzeitigem Einsatz einer Suppressorsäule fanden dort erfolgreich u.a. zur Trennung von Alkalimetallionen ihre Anwendung. [6] Auch die unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion (Einsäulentechnik), welche heute besonders beim Einsatz von schwach sauren Kationenaustauscher verwendet wird, wurde Ende der 1970er Jahre von *J. Fritz* für die Anionenchromatographie unter Verwendung von Eluentanionen wie Benzoat und Phthalat eingeführt. [7]

Die heutige Standardapplikation der Kationenchromatographie, die simultane Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen unter isokratischen Bedingungen, misslang jedoch beim Einsatz stark saurer Kationenaustauscher aufgrund des großen Selektivitätsunterschiedes zwischen den beiden Analytgruppen. Deswegen wurden durch apparative Weiterentwicklungen wie dem Einsatz der Gradientenelution [8] oder der Verwendung einer Säulenschaltung unterschiedlich kapazitiver Austauschersäulen diese Aufgabenstellung gelöst. [9] Weitere Optimierungen erfolgten durch die Verwendung komplexierender Eluentzusätze, die eine schnellere Elution der Erdalkalimetallionen bewirkten.

Die Entwicklung einer stationären Phase, die diese Trennung unter simultanen und isokratischen

Bedingungen ermöglichte, erfolgte erst im Jahre 1987 durch *G. Schomburg*. [10] Der resultierende schwach saure Kationenaustauscher bestand aus Kieselgel, das mit einem Polymer, welches schwach saure Carbonsäuregruppen als Austauscherfunktionen enthielt, funktionalisiert wurde. Seit diesem Zeitpunkt wurden für die Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen eine Vielzahl von kommerziellen Kationenaustauschern entwickelt. Gemeinhin werden schwache Säuren als Austauschergruppen verwendet.

Heutzutage sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Austauschertypen sowohl in der Anionen- als auch in der Kationenchromatographie kommerziell erhältlich, die eine Erweiterung der Einsatzgebiete der klassischen Ionenchromatographie von der Analyse kleiner Ionen in wässrigen Lösungen auf die Untersuchung von Metallkomplexen in der anorganischen Chemie [11] oder auf die Analyse von organischen Molekülen, wie z.B. Kohlenhydraten, ermöglichen. [12]

Anwendungsgebiete der Kationenchromatographie liegen hauptsächlich im Bereich der Wasseranalytik. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Lebensmittelanalytik. So gelang *D. Yan* die Untersuchung von Metallionen in Wein. [13] Eine weitere Applikation ist die Analyse von kurzkettigen Aminen, welche in einem chromatographischen Lauf zusammen mit Alkali- und Erdalkalimetallionen untersucht werden. Dabei kann beispielsweise durch die Bestimmung des Ammonium- und Trimethylammonium-Gehaltes auf die Frische von Nahrungsmitteln geschlossen werden. [14]

Auch im Bereich der Biochemie und Pharmazie sind Einsatzgebiete dieser Methode zu finden. Neben der Analyse von biogenen Aminen findet die IC Anwendungen in der Proteinanalytik zur Qualitätskontrolle in der pharmazeutischen Industrie. [15, 16]

Für die Analyse von Metallionen und komplexierter Verbindungen dieser Ionen konkurriert die Kationenchromatographie mit spektroskopischen Verfahren. Dazu zählen die Atomabsorptions- und die Atomemissionsspektrometrie (AAS und AES), beziehungsweise Kopplungstechniken mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP), wie ICP-Massenspektrometrie (MS) und ICP-AES, die zu einer quasi-simultanen Analytik der Kationen fähig sind.

Im Gegensatz zu den spektrometrischen Methoden ist es in der Kationenchromatographie zusätzlich möglich neben den Alkali- und Erdalkalimetallionen auch Ammoniumionen zu untersuchen. Die Kationenchromatographie ist dabei deutlich kostengünstiger und einfacher für den Routinebetrieb zu steuern. Vorteile in der Verwendung von Kopplungstechniken, wie dem ICP-MS, liegen in der Empfindlichkeit des Detektors.

Eine Kombination von Ionenchromatographie und spektroskopischen Methoden ist im Bereich der Elementspeziesanalytik von essentieller Bedeutung. Anwendungen der Kopplung von IC-ICP-MS zur Elementspeziesanalytik wurden unter anderem von *J. Knöll* zur Analyse des Chroms [17] und von *R. Cassado* zur Untersuchung des Antimons in den Oxidationsstufen +3 und +6 durchgeführt. [18]

Aufgrund dieser vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ist die Kationenchromatographie ein wichtiges chromatographisches Verfahren. Wie auch in anderen hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Methoden (HPLC, engl. *high performance liquid chromatography*) ist dabei die Trennsäule bzw. das Austauschermaterial der wichtigste Bestandteil zur Steuerung der Selektivität für eine vor-

handene Fragestellung. Einfluss auf die Selektivität nehmen bei ionenchromatographischen Trennungen hauptsächlich drei Eigenschaften der stationären Phase:

1. die Zusammensetzung des unfunktionalisierten Trägermaterials und die Anknüpfung der funktionellen Gruppe an diesem,
2. der Austauschertyp (Sulfon-, Phosphon- und Carbonsäuregruppen) und
3. die Struktur der Austauschergruppe.

Während für die Anionenchromatographie durch Verwendung unterschiedlich hydrophile Austauschergruppen insbesondere der dritte Punkt eine große Rolle zur Selektivitätsänderung beiträgt, sind strukturelle Änderungen der Austauschergruppen für die Kationenchromatographie nur in einem begrenzten Bereich möglich.[19] Deswegen werden meist Veränderungen am Austauschertyp vorgenommen, um Unterschiede in der Ionenaustauscherselektivität zu erzielen.

Als Maß für die Effizienz eines Kationenaustauschers wird häufig die Güte einer simultanen Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen in angemessenen Analysenzeiten auf diesem Material angegeben.

Während für die Anionenchromatographie die benötigte Struktur der funktionellen Gruppen und der prinzipielle Aufbau der Ionenaustauschermaterialien zu einer erfolgreichen Trennung ausgewählter anorganischer Anionen bekannt sind, ist für die Kationenchromatographie nur der generelle Einfluss des Austauschertyps auf die Selektivitäten des erhaltenen Ionenaustauschers beschrieben. Genaue Angaben zum Aufbau von kommerziell verfügbaren Kationenaustauscher sind nicht erhältlich. Es ist daher nicht bekannt, welche Strukturen die funktionellen Gruppen aufweisen müssen und wie die Anbindung der Austauscherfunktion an das Trägermaterial erfolgt, um das oben beschriebene Trennproblem erfolgreich zu lösen. Jedoch sind einige grundlegende Informationen zu den strukturellen Anforderungen eines Kationenaustauschermaterials zum Einsatz in der Ionenchromatographie publiziert.

Für die Standardapplikation der Kationenchromatographie, die simultane und isokratische Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen, werden heutzutage ausschließlich schwach saure Kationenaustauscher eingesetzt. Diese Austauscher, welche über Carbonsäurefunktionalitäten bzw. ein Gemisch aus Carbon- und Phosphonsäuregruppen verfügen, sind in der Lage, den durch die Elektro-selektivität hervorgerufenen Selektivitätsunterschied zwischen Ionen unterschiedlicher Ladung zu minimieren.[19] Aus diesem Grund werden im Weiteren nur die Eigenschaften dieser Kationenaustauscher erörtert.

Als literaturbekannte funktionelle Gruppen werden explizit nur zwei Säuren, Maleinsäure und Itaconsäure, genannt. Maleinsäure wird nicht als reines Monomer sondern als Copolymer im Polybutadienmaleinsäureanhydrid (PBDMA) oder im Polystyrolmaleinsäureanhydrid (PSMA) eingesetzt. Sowohl die Copolymere als auch die Itaconsäure werden durch Beschichtung (engl. *coating*) des Trägermaterials in den entsprechenden Kationenaustauscher überführt.[20]

Verschiedene Untersuchungen zum Einfluss der funktionellen Gruppe eines Kationenaustauschers auf die Selektivität des erhaltenen Ionenaustauschers lieferten folgende Erkenntnisse:

Versuche von *J. Morris*, schwach saure Kationenaustauscher mit einer Monocarbonsäure zu synthetisieren, führten zu unzureichenden Selektivitäten bzgl. der Alkalimetallionen bei gleichzeitiger Elution der Erdalkalimetallionen.[21] Es wird vermutet, dass zumindest eine bifunktionelle Austauschergruppe nötig ist, um mono- und divalente Kationen in angemessenen Analysenzeiten zu trennen.[22] Der erfolgreiche Einsatz von Dicarbonsäure-Austauschern wird mit einem Mechanismus begründet, der aus einer Kombination von Ionenaustausch und Komplexbildung die Retardierung der Analyten bewirkt. Die Komplexbildung wirkt dann gegenläufig zur Elektroselektivität. Andere Literaturangaben widersprechen dem Konzept der Komplexbildung und erklären, die veränderten Selektivitäten von Carbonsäureaustauschern seien auf eine erhöhte Affinität zu Hydroniumionen und damit auf die Acidität der Austauschergruppen zurückzuführen.[23]

Hersteller von ge-grafteten (Pfropfpolymerisation, engl. *graften*) Kationenaustauschermaterialien postulieren, dass die Austauscherkapazität eines effizienten schwach sauren Kationenaustauschers aufgrund der unvollständigen Dissoziation der Austauschergruppen ausreichend hoch sein sollte. Ein anderes publiziertes Konzept ist, dass die eingesetzte Carbonsäure über einen möglichst niedrigen pK_S -Wert verfügen soll, was wiederum mit einer hohen Austauscherkapazität einherginge. Die Einführung der funktionellen Gruppe soll demnach über Graften eines Polymerfilms statt über den Einsatz eines agglomerierten Austauschers erfolgen, da durch diese Anbindung der funktionellen Gruppe an die stationäre Phase eine hohe lokale Austauscherkapazität erhalten wird.[24]

Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschließlich mit der Darstellung und Charakterisierung schwach saurer Kationenaustauscher aufgrund der bereits genannten Abhängigkeit von Selektivität und Austauschertyp.

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit stellt die Synthese eines literaturbekannten Kationenaustauschers und die Untersuchung seiner chromatographischen Eigenschaften und des vorliegenden Retentionsmechanismus dar.

Dabei handelt es sich um ein Ionenaustauschermaterial, welches durch das Coaten eines Präpolymers (PBDMA) an Kieselgel dargestellt wird. Problematisch bei dieser Art von polymerbeschichteten Materialien ist die Abhängigkeit der Trennleistungen von den Eigenschaften des eingesetzten Präpolymers. Aufgrund dessen sollen die Syntheseparameter der Präpolymerdarstellung variiert und deren Einfluss auf die erhaltenen Kationenaustauscher untersucht werden.

Weiterhin können durch diesen Kationenaustauscher Erkenntnisse gewonnen werden, welche strukturellen Gegebenheiten erfüllt sein müssen, um einen schwach sauren Kationenaustauscher zu erhalten, der eine simultane Trennung von mono- und divalenten Kationen ermöglicht. Die Untersuchungen des vorliegenden Retentionsmechanismus erleichtern die Syntheseplanung neuer schwach saurer Kationenaustauscher.

Ein auf diesen Erkenntnissen aufbauender Themenbereich der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines neuen Syntheseweges zur Darstellung neuartiger, oberflächenfunktionalisierter, schwach saurer Kationenaustauscher.

Die Anknüpfung der funktionellen Gruppe soll statt durch Beschichten mit einem Präpolymer durch

die kovalente Anknüpfung eines Monomers an das Trägermaterial erfolgen. Weiterhin ist der Einsatz eines lösungsmittel- und pH-stabilen Trägermaterials erwünscht. Ausgehend von diesen veränderten Anforderungen an den Ionenaustauscher und dessen Synthese sollen neue Monomere gefunden werden, welche zur Darstellung oberflächenfunktionalisierter Kationenaustauscher geeignet sind. Diese Monomere sollen eine regioselektive Funktionalisierung des Trägermaterials ermöglichen und nachfolgende Eigenschaften aufweisen.

Eine hohe Acidität der Austauschergruppe aufgrund der Abhängigkeit zwischen Dissoziationsgrad der schwachen Säure und der erhaltenen Austauscherkapazität und eine weitere Funktionalität, die die Anknüpfung an das Trägermaterial ermöglicht, müssen dabei gewährleistet sein. Variationen der Austauschergruppen geben weiterhin die Möglichkeit, die Einflüsse von der Austauscherstruktur auf die Selektivität des Austauschers zu untersuchen.

Dabei sind zwei unterschiedliche Monomergruppen denkbar, die die genannten Anforderungen erfüllen:

Zum einen sind kommerziell verfügbare Vinylcarbonsäuren einsetzbar. Zum anderen können auch Derivate des Styrols als mögliche Monomere zur Synthese von Kationenaustauschermaterialien dienen. Dabei ist es wünschenswert Monomere auszuwählen, die sowohl über eine unterschiedliche Anzahl an Carbonsäuregruppen verfügen als auch verschiedene Spacerlängen zwischen den funktionellen Gruppen und der Vinylfunktionalität aufweisen. Damit wäre erstmals eine systematische Untersuchung des Einflusses der verwendeten Carbonsäuregruppe für die Kationenchromatographie, also der Austauscherstruktur, bei identischer Anknüpfung an das Trägermaterial möglich. Änderungen der Selektivität werden bisher über die Variation des Austauschertyps erhalten.

Die Synthesewege möglicher Styrolcarbonsäuren sind nur teilweise literaturbekannt und müssen daher neu entwickelt werden.

Für alle eingesetzten Monomere sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie z.B. die Acidität der Carbonsäuregruppen oder deren Komplexbildungsvermögen von Alkali- und Erdalkalimetallionen, interessant, da ein Einfluss dieser Eigenschaften auf den resultierenden Kationenaustauscher zu erwarten ist. Die Charakterisierung der verwendeten Monomere bezüglich der genannten Eigenschaften ist deshalb ein weiteres Gebiet der vorliegenden Arbeit.

Die Oberflächenfunktionalisierung der ausgewählten Carbonsäurederivate soll anschließend über die sogenannte EVOIII-Methode, welche in den nachfolgenden Kapiteln noch näher beschrieben wird, erfolgen. Diese Methode wurde bereits von *M. Raskop* erfolgreich zur Darstellung stark basischer Anionenaustauscher eingesetzt.[25] Mechanistische Untersuchungen von *V. Theis* erbrachten neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus dieser Graftpolymerisation. Hierzu wurden allerdings bisher nur ionische Monomere, sogenannte Ionomere, in Form von Ammonium- oder Sulfonsäurestyrolderivaten eingesetzt. Die kovalente Anknüpfung der gewählten Carbonsäurederivate soll deswegen aufgrund der vermuteten unterschiedlichen Reaktivität in Bezug auf verschiedene Syntheseparameter, wie zum Beispiel den Radikalstarter, das verwendete Lösungsmittel oder die eingesetzten Monomerkonzentrationen, optimiert werden.

Nach erfolgreicher Optimierung der Monomersynthese und des Graftingprozesses sollen die erhal-

tenen Kationenaustauscher mittels ionenchromatographischer Trennung der Alkali- und Erdalkalimetallionen neben Ammoniumionen charakterisiert werden. Durch den Vergleich strukturell unterschiedlicher Kationenaustauscher ist es möglich, Kenntnisse über den Retentionsmechanismus und dessen Abhängigkeit von Struktur und Typ des Kationenaustauschers zu erhalten. Durch Variation der genannten Punkte ist somit ein Vergleich aller selektivitätsbestimmenden Faktoren möglich.

2 Grundlagen der Chromatographie

Erste Anwendungen der Chromatographie wurden Anfang des 20. Jahrhunderts von dem russischen Botaniker *M. S. Tswett* am Beispiel der Trennung von verschiedenen Chlorophyllen und Xanthophyllen beschrieben. Die Trennung erfolgte auf einer stationären Phase aus Calciumcarbonat.[26] Die Chromatographie erhielt durch diesen Versuch ihren Namen: *chroma* (griech. Farbe) und *graphein* (griech. Schreiben).

In den 1950er Jahren folgte dann die Gaschromatographie (GC), wobei zuvor von *Martin* und *Synge* das wichtige Konzept des theoretischen Bodens entwickelt wurde.[27] Mitte der 1960er Jahre wurden erste Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC) entwickelt. 15 Jahre später führten *Small*, *Stevens* und *Baumann* die Ionenchromatographie (IC) als neue Methode in Form der Zweisäulentechnik ein.[6] Erste Beschreibungen der Ionenaustauschchromatographie, bei der Alkalimetallisotope an Zeolithe getrennt wurden, erfolgten schon im Jahr 1938 durch *I. Taylor* und *H. Urey*. [2]

Als Chromatographie bezeichnet man im Allgemeinen Trennverfahren, bei denen die Stofftrennung durch eine wiederholte Verteilung zwischen zwei Phasen stattfindet, wobei die stationäre Phase ruht und die mobile Phase sich an der Ersten vorbeibewegt. Die Trennung eines Stoffgemisches wird durch Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären und der mobilen Phase erreicht.

Eine Einteilung der Chromatographie in unterschiedliche Verfahren ist beispielsweise durch den Aggregatzustand der Phasen möglich. Die Einteilung ist in Tabelle 2.1 aufgeführt.[28] Andere Unter-

Tabelle 2.1: Klassifizierung in der Säulenchromatographie nach dem Aggregatzustand von mobiler und stationärer Phase nach [28].

| mobile Phase | stationäre Phase | stationäre Phase |
|--------------|---------------------------|----------------------------|
| | fest | flüssig |
| flüssig | LSC (liquid-solid-chrom.) | LLC (liquid-liquid-chrom.) |
| gasförmig | GSC (gas-solid-chrom.) | GLC (gas-liquid-chrom.) |

scheidungen sind über das gewählte Verfahren, säulen- oder planarchromatographisch, oder die auftretenden Trennmechanismen, wie z.B. Adsorption und Verteilung, möglich. Die Verteilung eines Stoffes wird über nachfolgende Gleichung als Gleichgewicht des Analyten (A) zwischen der mobilen Phase (m) und der stationären Phase (s) beschrieben:

$$A_s \rightleftharpoons A_m \quad (2.1)$$

Für jede zu trennende Komponente kann der *Verteilungskoeffizient* D angegeben werden, welcher als das Verhältnis der Konzentration (c) eines Stoffes zwischen mobiler und stationärer Phase definiert ist.

$$D = \frac{c_s}{c_m} \quad (2.2)$$

Daraus ergibt sich, dass Analyten mit hohem Verteilungskoeffizienten stärker mit der stationären Phase wechselwirken, als solche mit kleinem Verteilungskoeffizienten.[29]

2.1 Chromatographische Kenngrößen

Als Chromatogramm wird eine Elutionskurve bezeichnet, die das erhaltene Detektorsignal in Abhängigkeit von der Zeit darstellt. Ein Chromatogramm, wie es in Abbildung 2.1 gezeigt ist, ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen über die untersuchten Analyte.[30] Die quantitative Aussage

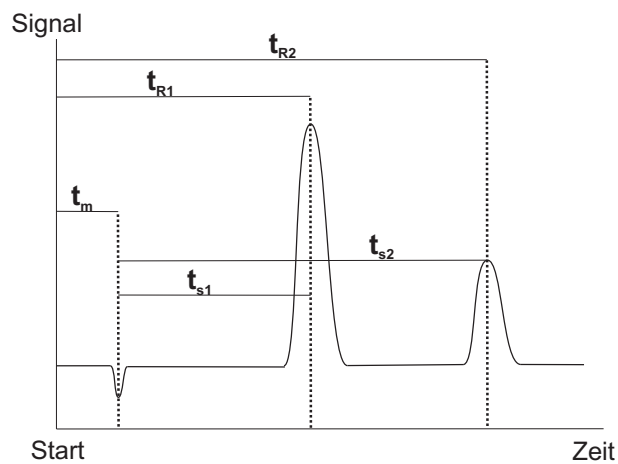


Abbildung 2.1: Elutionskurve nach chromatographischem Vorgang mit t_m = Systemzeit, t_R = Retentionszeit, t_s = Nettoretentionszeit. Abbildung nach [28].

wird durch die *Retentionszeit* t_R erhalten. Sie entspricht der Verweilzeit des Analyten im chromatographischen System und setzt sich additiv aus *Systemzeit* t_m und *Nettoretentionszeit* t_s zusammen:

$$t_R = t_m + t_s \quad (2.3)$$

Die *Nettoretentionszeit* t_s entspricht der Verweildauer des Analyten auf der Trennstrecke. Die Systemzeit t_m beschreibt die Elutionszeit der mobilen Phase. Sie kann aufgrund nachfolgender Bedingung aus der *Fließgeschwindigkeit* u und der *Säulenlänge* L berechnet werden.

$$u = \frac{L}{t_m} \quad (2.4)$$

Die qualitative Aussage liefert die Peakhöhe bzw. -fläche. Der *Retentionsfaktor* k' als dimensionslose Größe ermöglicht den Vergleich unterschiedlicher chromatographischer System und gibt dabei die

Verweildauer des Analyten in der stationären Phase im Vergleich zur Verweildauer in der mobilen Phase an. Er ist definiert als das Produkt zwischen dem Phasenverhältnis des *Volumens der mobilen Phase* V_m , dem *Volumen der stationären Phase* V_s und dem *Verteilungskoeffizienten* D .

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_s}{t_m} = D \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad (2.5)$$

Die relative Trennung zweier Substanzen wird über den *Selektivitätsfaktor* α , der aus dem Verhältnis der *Nettoretentionszeiten* t_s bzw. aus dem Verhältnis der *Retentionsfaktoren* k' berechnet wird, beschrieben.

$$\alpha = \frac{t_{s2}}{t_{s1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (2.6)$$

Die Güte einer Trennung zweier Substanzen wird jedoch nicht über den Selektivitätsfaktor sondern mit Hilfe der *Auflösung* R_s angegeben. Diese Größe berücksichtigt neben der Differenz der Retentionszeiten auch die Basisbreite w_b der Peaks.

$$R_s = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{(w_{b1} + w_{b2})/2} = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{w_{b1} + w_{b2}} \quad (2.7)$$

Um eine quantitative Analyse zu ermöglichen, sollte die Auflösung Werte zwischen 1,0 und 1,5 annehmen.

Die in der Chromatographie auftretenden Signale nehmen im Idealfall die Form einer *Gaußfunktion*, wie sie in Abbildung 2.2 zu sehen ist, an. In der Praxis werden jedoch Signale erhalten, die eine Si-

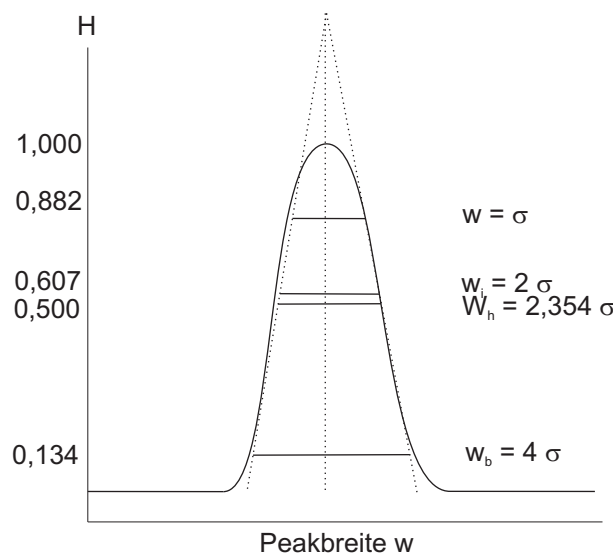


Abbildung 2.2: Gauß-Kurve mit σ = Standardabweichung der Verteilung, σ^2 = Varianz der Verteilung. Abbildung nach [28].

gnalverbreiterung aufgrund von Diffusionsprozessen aufweisen. Die Signalbreite kann durch die in Tabelle 2.2 aufgeführten Möglichkeiten bestimmt werden. Die Signalbreiten ermöglichen die Bestimmung der *Standardabweichung* σ , wenn die Signalform einer *Gaußfunktion* entspricht. Abweichungen vom idealen symmetrischen Verhalten können durch den *Symmetriefaktor* T angegeben werden.

Tabelle 2.2: Bestimmungsmöglichkeiten der Signalbreite nach [28].

| Name | Methode | Berechnung |
|-----------------------|---|--|
| Basisbreite w_b | Schnittpunkt der Wendetangente mit der Grundlinie | $w_b = 4 \sigma$ |
| Halbwertsbreite w_h | Signalbreite in halber Höhe | $w_h = 2 \cdot \sigma \cdot (2 \cdot \ln 2)^{1/2}$ |
| Signalbreite w_i | Signalbreite zwischen den beiden Wendepunkten | $w_i = 2 \cdot \sigma$ |

Die *Gaußkurve* wird durch eine Senkrechte am Peakmaximum halbiert und das Verhältnis der erhaltenen Breiten (A und B) der *Gaußfunktion* bei 10% der Signalhöhe mit Hilfe der nachfolgenden Formel bestimmt:

$$T = \frac{A}{B} \quad (2.8)$$

Für ideal *gaußförmige* Signale nimmt T Werte von 1 an. Bei Asymmetrien wird zwischen Tailing ($T \geq 1$) und Fronting ($T \leq 1$) unterschieden. Dabei können Asymmetrien durch verschiedene Ursachen, wie z.B. Adsorptionsprozesse durch sekundäre Wechselwirkungen und Überladungseffekte, zustande kommen.

2.2 Chromatographische Trennleistung

2.2.1 Klassische Theorie

Das Theoretische Trennstufen-Modell vergleicht den chromatographischen Prozess mit einer Destillation.[31] Die stationäre Phase wird dabei als Aneinanderreihung theoretischer Böden aufgefasst, auf denen eine sofortige Gleichgewichtseinstellung der Analyte zwischen stationärer und mobiler Phase stattfindet.[30]

Die Effizienz einer Säule mit der *Säulenlänge* L wird über die *Zahl der theoretischen Böden* N und die *Bodenhöhe* H charakterisiert:

$$H = \frac{L}{N} \quad (2.9)$$

Die Bodenhöhe kann über folgenden Zusammenhang aus chromatographischen Daten ermittelt werden:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{1}{16} \cdot \frac{w^2}{L} = \frac{1}{8 \ln 2} \left(\frac{w_h}{L} \right)^2 \quad (2.10)$$

Die *Bodenzahl* N verhält sich proportional zur *Retentionszeit* t_R .

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5,54 \cdot \frac{t_R}{w_h} \quad (2.11)$$

Die Trennstufen, welche zur eigentlichen Trennung beitragen, werden *effektive Bodenzahl* N_{eff} genannt.

$$N = N_{eff} \left(\frac{k'}{k' + 1} \right)^2 = \frac{t_S}{\sigma} \left(\frac{k'}{k' + 1} \right)^2 \quad (2.12)$$

2.2.2 Kinetische Theorie

Die *Van-Deemter*-Gleichung, welche von *Klinkenberg*, *Van Deemter* und *Zuiderweg* entwickelt wurde, beschreibt den Zusammenhang zwischen der Bodenhöhe, als ein Maß für die Bandenverbreiterung, [32] und der *Fließgeschwindigkeit* der mobilen Phase u . Die Bandenverbreiterung wird über Diffusionsprozesse erklärt. Die daraus resultierende *Van-Deemter*-Kurve ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Der Term A, die sogenannte *Eddy-Diffusion*, beschreibt den Einfluss der Packung und des verwend-

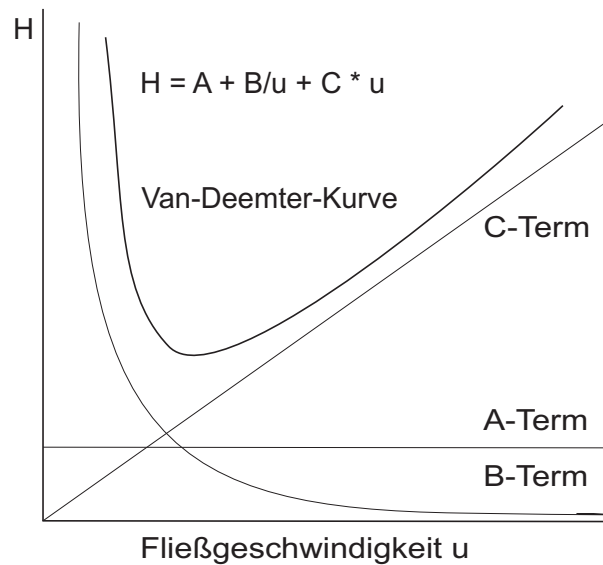


Abbildung 2.3: Beiträge der *Eddy-Diffusion* (A-Term), der *Longitudinaldiffusion* (B-Term) und der *Stoffaustauschverzögerung* (C-Term) in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit zum Kurvenverlauf der *Van-Deemter*-Funktion. Abbildung nach [28].

ten Packungsmaterials beim Einsatz von gepackten Trennsäulen. Durch unterschiedliche Wegstrecken der einzelnen Analyten kommt es zu einer Bandenverbreiterung, welche von *Partikelgröße* d_p , Homogenität und Dichte der Säulenpackung abhängt. Die *Eddy-Diffusion* ist proportional zu *Packungsunregelmäßigkeiten* λ :

$$A = 2\lambda d_p \quad (2.13)$$

Der B-Term beschreibt die *Longitudinaldiffusion* B , welche durch die zufällige Molekularbewegung der Analyten entlang und entgegen der Strömungsrichtung erzeugt wird.

$$B = 2\gamma D_m \quad (2.14)$$

Ein mobile Phase mit großem *Diffusionskoeffizienten* D_m erhöht dabei den Anteil der Longitudinaldiffusion.

Die sogenannten *Massentransport-Effekte* sind im C-Term enthalten, der sich wie folgt zusammensetzt:

$$C \cdot u = C_s \cdot u + C_m \cdot u \quad (2.15)$$

mit

$$C = \frac{16k'}{\pi(1+k')} \frac{d_p^2}{D_s} \quad (2.16)$$

Es kann zwischen dem Massentransfer in der stationären Phase (C_s) und dem Massentransfer in der mobilen Phase (C_m) unterschieden werden. Dieser Effekt hat den größten Einfluss auf die Signalverbreiterung und beschreibt Nichtgleichgewichts-Bedingungen. Der Einfluss des C-Terms wird z.B. beim Einsatz agglomerierter Ionenaustauschers beobachtet. Diese erreichen kurze Diffusionswege der Analytione zwischen stationärer und mobiler Phase und führen damit zu einer verbesserten Trenneffizienz.

2.3 Ionenchromatographie

2.3.1 Mechanismen in der Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie, als eine Ausführungsform der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, wurde hauptsächlich in dieser Arbeit als chromatographisches Verfahren eingesetzt und soll deswegen im Nachfolgenden näher erläutert werden. Eine mögliche Definition der Ionenchromatographie lautet wie folgt: *„Die Ionenchromatographie umfasst alle schnellen flüssigkeitschromatographischen Trennungen von Ionen in Säulen in Online Kopplung mit Detektion und Quantifizierung in einem Durchflussdetektor“*. [22]

Der Begriff der Ionenchromatographie bezeichnet mehrere Verfahren zur Trennung von Ionen, die sich anhand der nachfolgend genannten Trennmechanismen voneinander unterscheiden:

- Ionenaustauschchromatographie
- Ionenausschlusschromatographie
- Ionenpaarchromatographie.

Das Verfahren der Ionenaustauschchromatographie wird in der vorliegenden Arbeit vereinfacht als Ionenchromatographie bezeichnet.

Ionenaustauschchromatographie

Der Trennmechanismus der Ionenaustauschchromatographie beruht auf einem Ionenaustausch zwischen der mobilen Phase und der am Trägermaterial gebundenen Austauschergruppe. In der Nähe der funktionellen Gruppen befindet sich immer ein Gegenion, so dass die Elektroneutralität von außen betrachtet eingehalten wird.

Die Austauschreaktion verläuft, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, aufgrund der unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase als Konkurrenz zwischen dem Analyt (A^+) und einem Elution (E^+).

Als Austauschergruppen werden in der Anionenaustausch-Chromatographie zumeist quartäre Ammoniumgruppen verwendet. Für die Kationenchromatographie finden im Fall der stark sauren Austauscher Sulfonsäuregruppen und im Fall der schwach sauren Austauscher Carbon- oder Phosphonsäuren Anwendung. Der Aufbau verschiedener schwach saurer Kationenaustauscher ist in den nachfolgenden Kapiteln noch genauer erläutert.

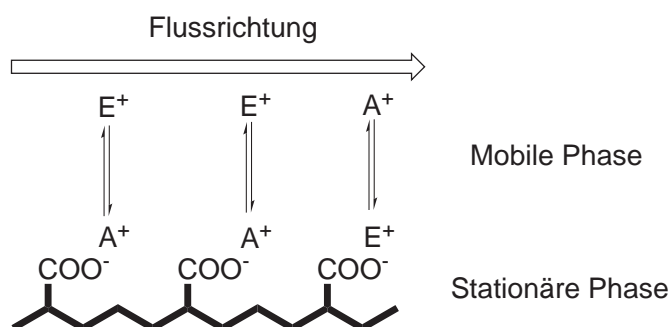


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Ionenaustauschs, mit A^+ = Analyt und E^+ = Elution, an einem schwach sauren Kationenaustauscher nach [33].

Ionenausschlusschromatographie

Die *Ion Chromatography Exclusion* (ICE) oder Ionenausschlusschromatographie wurde erstmals von *Wheaton* und *Baumann* erwähnt.[34] Die ICE wird zur Trennung von schwachen Säuren sowie von Alkoholen, Aldehyden, Aminosäuren und Kohlenhydraten angewendet. Die Trennung erfolgt durch drei verschiedene Effekte, dem in Abbildung 2.5 gezeigten *Donnan*-Ausschluss, dem sterischen Ausschluss und der Adsorption.

Durch Einsatz einer wässrigen mobilen Phase wird eine Hydrathülle um die Austauschergruppen gebildet. Die Grenze der Hydrathülle bildet die sogenannte *Donnan*-Membran, welche nur noch für undissoziierte Verbindungen durchlässig ist. Diese können die Membran durchdringen und anschließend mit der stationären Phase wechselwirken.

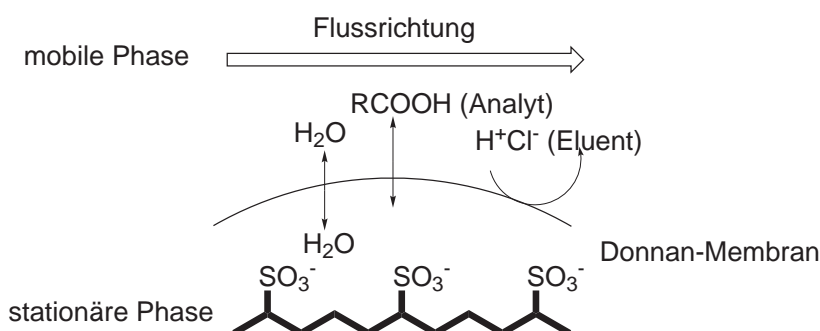


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Ionenausschlussmechanismus nach [33].

Ionenpaarchromatographie

Als Alternative zur Ionenaustauschchromatographie wird die *Mobile Phase Ionpair Chromatography* (MPIC) für die Trennung von oberflächenaktiven Anionen oder Kationen sowie von komplexgebundenen Übergangs- oder Schwermetallionen verwendet.[35] Die Selektivität wird hauptsächlich über die Art der mobilen Phase bestimmt. Als stationäre Phase dient bei dieser Methode eine Umkehrphase und als Eluent wird zusätzlich ein lipophiles Ion, ein sogenanntes Ionenpaarreagenz, zugefügt. Dieses Reagenz verursacht dann die Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase, vgl. Abbildung 2.6.

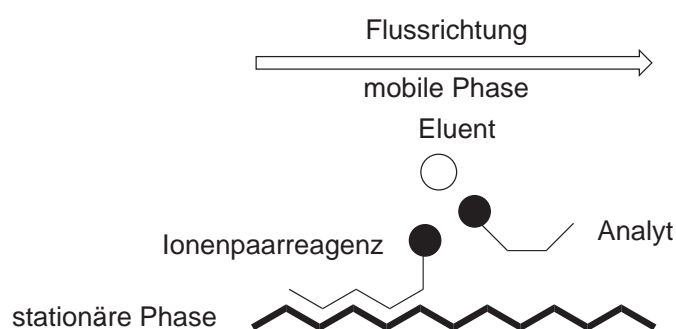


Abbildung 2.6: Prinzip der Ionenpaar-Chromatographie nach [33].

2.3.2 Apparativer Aufbau

Ein ionenchromatographisches System besteht aus vier Hauptkomponenten, die über möglichst kurze Wege miteinander verbunden sind, damit ein minimales Totvolumen erreicht wird:

- Die **HPLC-Pumpe** soll über einen weiten Flussbereich (0,2 ml/min - 10 ml/min) einen konstanten und pulsationsfreien Fluss ermöglichen. Zudem muss sie aufgrund der verwendeten Elutionsmittel aus korrosionsbeständigem Material beschaffen sein.
- Der **Injektor** ermöglicht die Probenaufgabe des zu trennenden Stoffgemisches. Die Injektion erfolgt druckfrei. Durch das Verwenden einer Probenschleife wird ein definiertes Volumen, im Bereich von einigen Mikro- bis mehreren Millilitern, auf die Trennsäule gegeben.
- Die **Trennsäule**, in der sich für das vorhandene Trennproblem geeignetes Material befindet. Ihr Aufbau wird am Beispiel der Kationenchromatographie in Kapitel 3 näher erläutert.
- Der **Detektor** ermöglicht mit hoher Empfindlichkeit den Nachweis und die Quantifizierung der zu untersuchenden Analyte. Auf die unterschiedlichen Detektionssysteme wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

Die schematische Darstellung eines ionenchromatographischen Systems, welches sowohl für die Anionen- als auch für die Kationenchromatographie eingesetzt werden kann, ist in Abbildung 2.7 aufgeführt. In der Ionenchromatographie kann zwischen der Einsäulentechnik, direkter Detektion der mobilen Phase, und der Zweisäulentechnik, Detektion nach vorangegangener Suppression der mobilen Phase, unterschieden werden. Die Funktionsweise eines Kationensuppressors ist in Kapitel 2.3.2 näher erläutert.

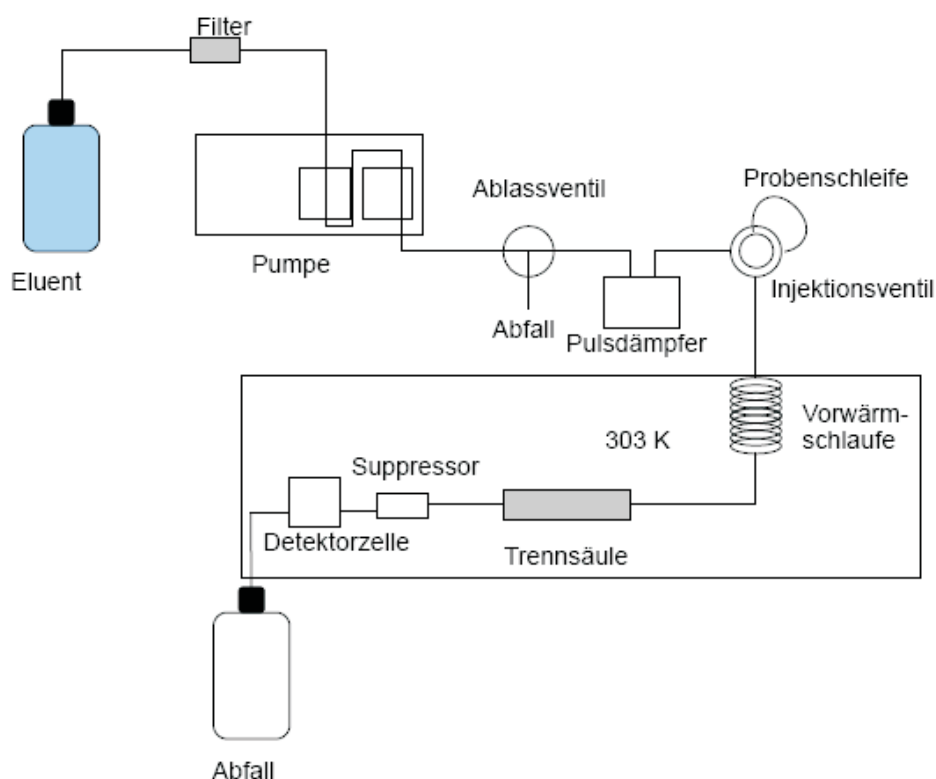


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines ionenchromatographischen Systems mit Suppressor nach [12].

Detektionsverfahren

Für die Ionenchromatographie sind viele verschiedene Detektoren bekannt, die die Analyten unter anderem elektrochemisch oder spektroskopisch detektieren können. Für alle Methoden gelten jedoch bestimmte Anforderungen wie eine niedrige Nachweisgrenze, ein großer linearer Messbereich, eine hohe Empfindlichkeit und eine hohe zeitliche Auflösung. Im Folgenden sind einige Detektionsmethoden näher erläutert.

Leitfähigkeitsdetektor

Die Bestimmung der Leitfähigkeit ist, bedingt durch die ionische Form der Analyten, das am häufigsten eingesetzte Detektionsverfahren. Diese Detektionsform zeichnet sich durch eine schnelle Detektion, einen einfachen apparativen Aufbau, eine lange Lebensdauer und einen ausreichend großen linearen Messbereich aus.

Die Leitfähigkeitsmesszelle des Detektors ist aus zwei Platinelektroden, an die eine Wechselspannung angelegt wird, aufgebaut. Der dabei resultierende Stromfluss wird mit einem Amperometer gemessen. Der reziproke *elektrische Widerstand* R , der als Quotient aus der *Spannung* U und dem *Strom* I definiert ist, liefert die *Leitfähigkeit* G .

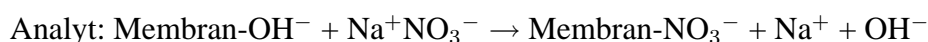
$$G = \frac{1}{R} = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot c}{10^{-3} \cdot K} \quad (2.17)$$

Die Leitfähigkeit wird von der *Temperatur* T , der *Äquivalentleitfähigkeiten* λ_+ und λ_- der einzelnen Ionen sowie deren *Konzentration* c beeinflusst. Die *Zellkonstante* K ergibt sich aus dem Quotienten der Elektrodenflächen und dem Abstand zueinander.

Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion

Die Nachweisgrenze der Ionenchromatographie wird durch die hohe Eluenteigenleitfähigkeit der verwendeten Elektrolytlösungen bestimmt. Der Suppressor hat die Aufgabe, die elektrische Leitfähigkeit des Eluenten mit Hilfe einer chemischen Reaktion herabzusetzen, um eine empfindlichere Detektion zu ermöglichen.

Ein Suppressortyp, der häufig Verwendung findet, ist der Membransuppressor. Er zeichnet sich durch eine kontinuierliche Regeneration aus. Im Inneren eines Membransuppressors fließt der Eluent. Getrennt durch zwei Ionenaustauschermembranen ist dieser von zwei Regenerantkanälen in gegensinniger Flussrichtung umgeben. Als Regenerant wird bei Verwendung von Kationensuppressoren meist Tetrabutylammoniumhydroxid eingesetzt. Die Eluentanionen diffundieren aus dem inneren Kanal in die beiden Äußeren und werden durch Hydroxidionen des Regeneranten ausgetauscht. Die Anionen des Eluenten werden durch die Hydroxidionen des Suppressors ausgetauscht und es entsteht Wasser. Dies hat zur Folge, dass die Grundleitfähigkeit des Eluenten herabgesetzt wird. Gleichzeitig erhöht sich die Leitfähigkeit des Analyten. Das positiv geladene Analytion wird von der Salzform in die Hydroxidform umgewandelt, das aufgrund des *Grotthus-Mechanismus* über eine höhere Eigenleitfähigkeit verfügt und somit viel empfindlicher detektiert werden kann. Die allgemeine Funktionsweise eines Kationensuppressors, aufgeführt am Beispiel von Salpetersäure und Natriumnitrat, beruht auf den nachfolgend beschriebenen Reaktionen.



Für alle vorliegenden suppressierten ionenchromatographischen Messungen wurde in der vorliegenden Arbeit ein Membransuppressor verwendet.

Weitere Detektionstechniken sind u.a. in der photometrischen Detektion zu finden. Für die Analyse von Übergangsmetallionen wird häufig die UV/Vis-Detektion angewendet, da hier als Eluenten zumeist Komplexbildner eingesetzt werden, deren Leitfähigkeit durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Suppressortechnik nicht gesenkt werden kann. Im Falle der photometrischen Detektion werden die Übergangsmetalle durch eine Nachsäulenderivatisierung möglichst unselektiv mit einem Farbreagenz komplexiert.

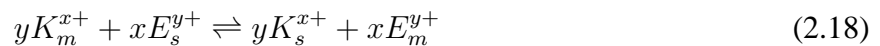
Ein anderes Detektionssystem ist der Einsatz der Ionenchromatographie in Kopplung an eigen-

ständige Analyseverfahren wie der ICP-AES oder dem ICP-MS. Die IC hat die Aufgabe der Probeneinführung und Trennung. Nach Atomisierung des Eluats durch das ICP können die Analyten über die emittierten Spektrallinien (AES) oder die entstehenden Ionen (MS) elementselektiv detektiert werden. Häufig werden solche Kopplungen in der Elementspeziesanalytik angewendet und ermöglichen durch die sehr empfindliche Detektion eine Analytik im Ultraspurenbereich.

2.4 Retentionsmodell für die Kationenchromatographie

Das Retentionsmodell von *Haddad* kann zur Bestimmung der effektiven Ladungen der Analytione auf einem bestimmten Ionenaustauscher angewendet werden.[36] In diesem Kapitel soll das Retentionsmodell am Beispiel der Kationenaustauschchromatographie beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich einprotonige, verdünnte Mineralsäuren als Eluenten verwendet, so dass man von dem einfachsten Fall des Retentionsmodells für Kationenaustauscher ausgehen kann.

Der Ionenaustausch entspricht einer Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Analytkation (K^{x+}) und dem Elution (E^{y+}) in der stationären (s) und der mobilen Phase (m), die sich durch folgende Reaktion 2.18 beschreiben lässt:



Aus diesem Ionenaustauschgleichgewicht lässt sich die Gleichgewichtskonstanten $K_{K,E}$ ermitteln. Dabei wird der Aktivitätskoeffizient vernachlässigt, da in der Ionenaustauschchromatographie mit sehr verdünnten Eluenten und nur gering konzentrierten Analytlösungen gearbeitet wird.

$$K_{K,E} = \frac{[K_s^{x+}]^y \cdot [E_m^{y+}]^x}{[K_m^{x+}]^y \cdot [E_s^{y+}]^x} \quad (2.19)$$

Des Weiteren ist der Verteilungskoeffizient D_K in nachfolgender Funktion 2.20 als Quotient aus der Konzentration des Analytkations in der stationären Phase zur Konzentration des Analytkations in der mobilen Phase definiert.

$$D_K = \frac{[K_s^{x+}]}{[K_m^{x+}]} \quad (2.20)$$

Der Quotient aus dem *Gewicht der stationären Phase* w und dem Volumen der mobilen Phase V_m multipliziert mit dem Verteilungskoeffizienten, ergibt den Retentionsfaktor k_K' laut Gleichung 2.21.

$$k_K' = D_K \cdot \frac{w}{V_m} \quad (2.21)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.20 ergibt sich dann für das Verhältnis der Analytkationen in der stationären Phase zu Analytkationen in der mobilen Phase die Funktion 2.22.

$$\frac{[K_s^{x+}]}{[K_m^{x+}]} = D_K = k'_K \cdot \frac{V_m}{w} \quad (2.22)$$

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich mit nachfolgender Gleichung 2.23 bestimmen.

$$K_{K,E} = \left(k'_K \frac{V_m}{w} \right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^{-x} \cdot \left(\frac{[E_m^{y+}]}{[E_s^{y+}]} \right)^x \quad (2.23)$$

Unter der Annahme, dass die Elutionen E^{y+} alle verfügbaren (y) Ionenaustauschplätze auf der stationären Phase besetzen, kann die Ionenaustauscherkapazität wie folgt definiert werden:

$$[E_s^{y+}] = \frac{Q}{y} \quad (2.24)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2.24 in 2.23 ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante folgende Beziehung.

$$K_{K,E} = \left(k'_K \frac{V_m}{w} \right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^{-x} \cdot [E_m^{y+}]^x \quad (2.25)$$

Nach Auflösen der Funktion 2.25 nach dem Retentionsfaktor k'_K ergibt sich 2.26.

$$k'_K = \frac{w}{V_m} \cdot (K_{K,E})^{1/y} \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} \cdot [E_m^{y+}]^{-x/y} \quad (2.26)$$

Durch Logarithmieren von 2.26 ergibt sich 2.27.

$$\log k'_K = \frac{1}{y} \log K_{K,E} + \left(\frac{x}{y} \right) \log \frac{Q}{y} + \log \frac{w}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E_m^{y+}] \quad (2.27)$$

Bei ionenchromatographischen Messungen, bei denen ausschließlich die Eluentkonzentration variiert wird, bleiben die *Kapazität* Q , das Gewicht der stationären Phase w , das Volumen der mobilen Phase V_m und die Gleichgewichtskonstante $K_{K,E}$ konstant. Dabei vereinfacht sich die Gleichung zu 2.28, wobei C alle konstanten Messparameter enthält.

$$\log k'_K = C - \frac{x}{y} \log [E_m^{y+}] \quad (2.28)$$

Für diese Arbeit wurde Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen zur Bestimmung der effektiven Ladung der Analytkationen verwendet, d. h. die Ladung des Eluentprotons beträgt $y = +1$. Trägt man den Logarithmus des Retentionsfaktors gegen den Logarithmus der Eluentkonzentration auf, kann aus der negativen Steigung der Wert x/y und im vorliegenden Fall die effektive Ladung des Analytions erhalten werden. Diese ermöglicht Aussagen über auftretende sekundäre Wechselwirkungen während des Ionenaustauschprozesses.

Aus dem Retentionsmodell lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Wenn ein Analyt K^{x+} mit einem Eluenten E^{y+} eluiert wird, dann wird der Retentionsfaktor k_K' bestimmt vom Verhältnis von stationärer zu mobiler Phase, den Selektivitätskoeffizienten $K_{K,E}$, der Kapazität und der Konzentration des Eluenten $[E_m^{y+}]$. Weiterhin kann man durch Zunahme der Gleichgewichtskonstanten, des Phasenverhältnisses und der Kapazität eine Zunahme des Retentionsfaktors beobachten, wohingegen eine Erhöhung der Eluentkonzentration zur Abnahme des Retentionsfaktors führt. Ein höher geladenes Eluent, also eine Zunahme von y , führt zur Verkleinerung von k_K' und ein höher geladenes Analyt, also ein größeres x , führt zu einer Vergrößerung von k_K' . [37]

3 Stationäre Phasen für die Kationenchromatographie

In diesem Kapitel werden einige Konzepte zur Darstellung von Kationenaustauschermaterialien vorgestellt, welche in den vergangenen Jahren publiziert oder als kommerzielle Austauschermaterialien eingesetzt wurden. Dabei begrenzt sich die Auswahl an vorgestellten Kationenaustauschermaterialien auf Ionenaustauscher, die in der Lage sind, mono- und divalente Kationen simultan und isokratisch zu trennen.

Eine Einteilung dieser Ionenaustauscher kann unter anderem anhand der eingesetzten stationären Phasen, des unterschiedlichen Aufbaus und der verschiedenen Trägermaterialien, erfolgen. In Abbildung 3.1 ist eine mögliche Klassifizierung der stationären Phasen, welche für die Kationenchromatographie eingesetzt werden, gezeigt.

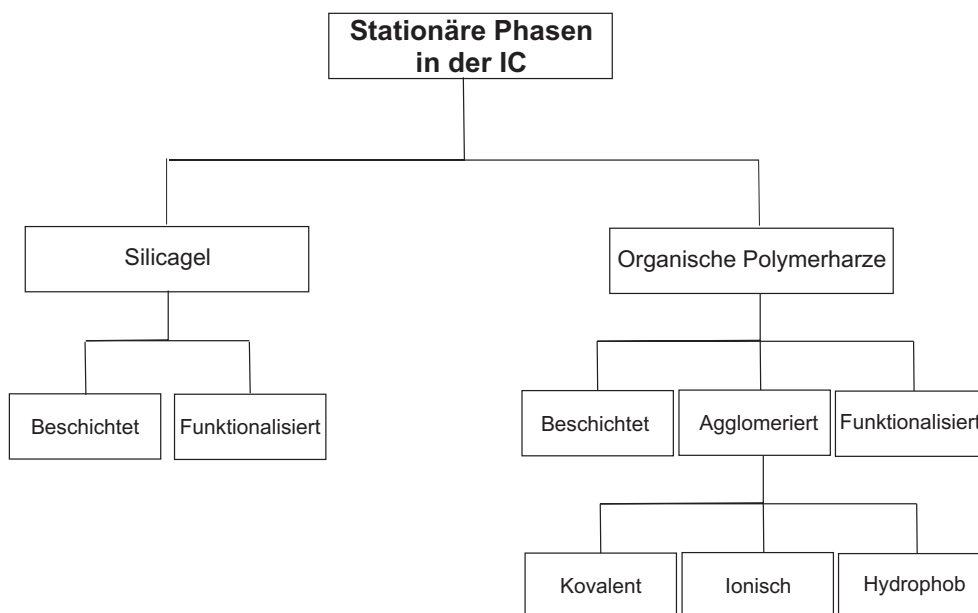


Abbildung 3.1: Klassifizierung der stationären Phasen für die Kationenchromatographie nach [38].

Die Selektivität eines Ionenaustauschers wird maßgeblich von drei Faktoren beeinflusst:

1. die stationäre Phase, deren Zusammensetzung und die Anknüpfung der funktionellen Gruppe an diese,
2. dem Austauschertyp,
3. und der Austauscherstruktur.

In diesem Kapitel wird auf alle drei genannten Punkte bezüglich der literaturbekannten und kommerziell verfügbaren Kationenaustauscher eingegangen.

3.1 Trägermaterialien für die Kationenchromatographie

Während in der Anionenchromatographie vorrangig organische Polymerharze als Trägermaterialien verwendet werden, sind in der Kationenchromatographie sowohl Silicagele als auch organische Polymerharze zu finden. Die in dieser Arbeit synthetisierten Austauscher basieren sowohl auf Silicagel als auch auf hydrophoben Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren.

3.1.1 Silicagel

Träger auf Silicagelbasis können aufgrund der isolierten Silanolgruppen ($pK_s = 7,1$) auch ohne Funktionalisierung als Kationenaustauscher eingesetzt werden.[39] Dabei kann zwischen verschiedenen funktionellen Gruppen differenziert werden:

- isolierte Silanolgruppen, wenn das Siliciumatom nur über eine Hydroxygruppe verfügt,
- geminale Silanolgruppen, wenn mehrere Hydroxygruppen von einem Siliciumatom gebunden werden und
- vicinale Silanolgruppen, bei denen das Siliciumatom nur an eine Hydroxygruppe bindet, aber durch Wasserstoffbrückenbindungen in Kontakt mit benachbarten Hydroxyfunktionen treten kann.

Der Einsatz von Silicagel, welches durch Behandlung mit Aluminiumsulfat zum schwach sauren Kationenaustauscher modifiziert wurde, wurde von *K. Ohta* untersucht.[40] Durch Einsatz der Aluminosilicate wird die Acidität des Trägers erhöht. Bei einem Eluentengemisch von Salpetersäure und Dipikolinsäure gelingt eine qualitative Trennung der Alkalimetallionen von Magnesium. Jedoch besitzt das Trägermaterial keine ausreichende Selektivität, um eine Basislinientrennung aller einwertigen Ionen zu erreichen, wie aus dem Chromatogramm in Abbildung 3.2 ersichtlich wird.

Die Vorteile von Silicagel-Austauschern gegenüber organischen Polymeren sind die hohe chromatographische Effizienz aufgrund der kleineren Partikelgrößenverteilung und die höhere mechanische Stabilität im Hinblick auf Druck- und Temperaturbelastungen. Zusätzlich sind sekundäre Wechselwirkungen der Ionen mit dem Silicamaterial sehr unwahrscheinlich.[41] Allerdings ist dieses Material nur in einem kleinen pH-Bereich von 2 bis 7 stabil, was für die Kationenchromatographie, insbesondere im sauren Milieu, ein limitierenden Faktor bildet. Des Weiteren ist die Kompatibilität mit organischen Modifiern nicht immer gegeben.

Silicagel-Trägermaterialien können durch verschiedene Herstellungsverfahren funktionalisiert werden. Eine häufig angewendete Methode ist die Beschichtung des Silicagels mit einem präfunktionellen Copolymer. Darauf wird im Kapitel 5 anhand der Herstellung von polymerbeschichteten Silicagelen mit Polybutadienmaleinsäureanhydrid näher eingegangen.

Ein anderes Verfahren ist die von *P. Nesterenko* durchgeführte direkte Funktionalisierung des Trägermaterials durch kovalente Anbindung von Aminosäuren an Glycidoxypropyl-Silica, wie es in Abbildung 3.3 gezeigt ist.[42] Auch Silica-Monolithen werden durch Funktionalisierung mit Komplex-

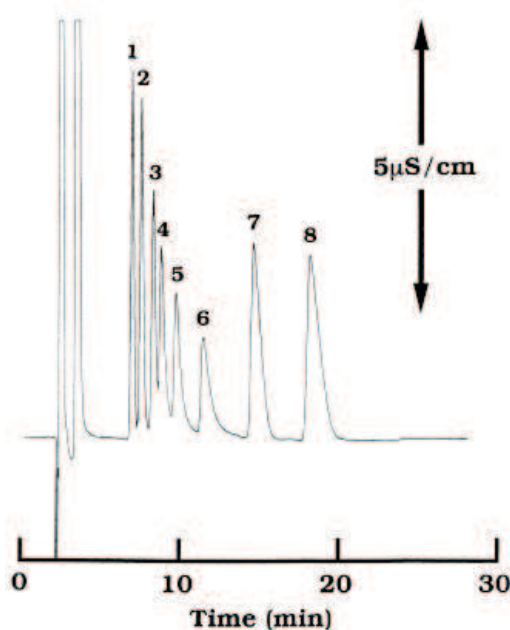


Abbildung 3.2: Kationenaustauscher, der durch Beschichtung von Silicagel mit Aluminiumsulfat von *K. Ohta* zur Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen hergestellt wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 250 · 4,6 mm, Probenschleife: 50 μ l, T = 308 K, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 0,1 mmol, 1: Li, 2: Na, 3: NH₄, 4: K, 5: Rb, 6: Cs, 7: Ca, 8: Mg. Abbildung entnommen aus [40].

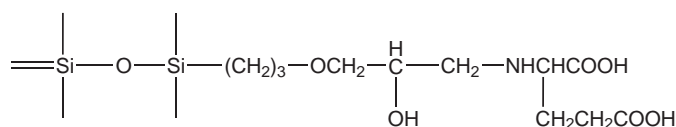


Abbildung 3.3: Von *P. Nesterenko* durchgeführte direkte Funktionalisierung des Silicagels mit Glutamin zum Einsatz in der Chelationenchromatographie. Abbildung nach [42].

bildnern, z.B. Iminodiessigsäure, als Kationenaustauscher eingesetzt.[43] Vorteile der monolithischen Phasen sind der geringere Staudruck der porösen Struktur und aus der höheren Flussrate resultierende Trenneffizienz. Nachteilig kann sich eine inhomogene Funktionalisierung des Trägermaterials auswirken.

3.1.2 Organische Polymerharze

Aufgrund der genannten Nachteile des Silicagels wurden neue organische Materialien synthetisiert, die poröse und sphärische Teilchen bilden. Hauptsächlich wird entweder ein Copolymer aus Ethylvinylbenzol, welches mit 55% Divinylbenzol quervernetzt ist, verwendet oder Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB).[41]

Der mittlere Partikeldurchmesser dieser Polymerharze liegt im Bereich von 5 bis 12 μ m. Der Vorteil dieser Trägermaterialien liegt in der pH-Stabilität und den vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten des aromatischen Grundgerüsts. Des Weiteren ist dieses Trägermaterial lösungsmittelkom-

patibel, so dass durch Zusatz von organischen Modifiern wie Acetonitril eine Selektivitätsänderung, z.B. durch Änderung des Ionisationsgrades (Säurekonstante) oder durch Solvation der funktionellen Gruppe und der gelösten Ionen, erreicht werden kann.[44]

Direkte Funktionalisierung

Eine der bekanntesten Methoden zur Darstellung von stark sauren Kationenaustauschern ist die Oberflächensulfonierung des Trägermaterials mit konzentrierter Schwefelsäure, wie sie unter anderem von *A. Klingenberg* und *P. Hajos* durchgeführt wurde.[45, 46] Durch eine elektrophile Substitution am Aromaten des Styrols bzw. Divinylbenzols wird die Sulfonsäuregruppe eingeführt, vgl. Abbildung 3.4. Aufgrund der reversiblen Reaktion ist der sulfonierte Kationenaustauscher nur in einem rela-

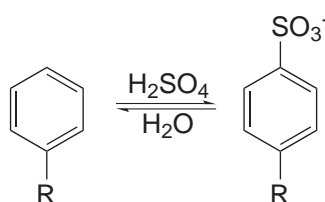


Abbildung 3.4: Direkte Sulfonierung von Polystyrol-Divinylbenzol zur Darstellung von stark sauren Kationenaustauschern mit R = PS-DVB.[45, 46]

tiv begrenzten Temperaturbereich einsetzbar. Des Weiteren wird keine regioselektive Sulfonierung der Partikel erreicht, sondern es findet eine vollständige Funktionalisierung aller Poren statt. Für die Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen unter isokratischen Bedingungen ist dieser Austauscher bedingt durch den großen Selektivitätsunterschied von Alkali- und Erdalkalimetallionen, wie auch von *P. Gödecke* beobachtet, nicht einsetzbar.[47]

Im Bereich der schwach sauren Kationenaustauscher können Carbonsäurefunktionen durch direkte Funktionalisierung über eine *Friedel-Crafts*-Reaktion an porösem, quervernetztem Polystyrol eingeführt werden.[21] Der schematische Aufbau dieser Austauscher ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Autoren beschreiben jedoch, dass der Einsatz dieser Austauschermaterialien keine Trennung von Natrium-, Kalium- und Ammoniumionen bei gleichzeitiger Trennung der Erdalkalimetallionen ermöglicht. Als Lösung dieses Trennproblems wird die Einführung einer zweiten Carbonsäuregruppe vorgeschlagen.

Eine weiterer Syntheseweg zur direkten Funktionalisierung von Polystyrolharzen wurde von der Gruppe *J. Fréchet*s entwickelt, welche mittels Bromierung und anschließender Lithiierung des Polystyrols die Anbindung verschiedenster funktioneller Gruppen ermöglichte.[48]

Pfropfpolymerisationen von funktionellen Gruppen

Die Funktionalisierung organischer Trägermaterialien mit niedermolekularen Monomeren, die über eine Vinylgruppe verfügen, wurde erfolgreich von *M. Raskop* für die Herstellung stark basische Anionenaustauscher entwickelt.[25] Für Kationenaustauscher wurde diese Methode bisher für stark saure

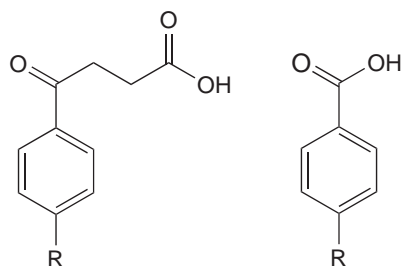


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zweier Polystyrol-Trägermaterialien, welche durch *Friedel-Crafts*-Reaktion funktionalisiert wurden (R = Trägermaterial).[48]

Kationenaustauscher mit dem Natriumsalz der Vinylbenzylsulfonsäure von A. Grimm und M. Raschke durchgeführt.[12, 25] Dabei konnte allerdings auch keine isokratische Trennung von ein- und zweiwertigen Metallionen erreicht werden, wie aus Abbildung 3.8 hervorgeht. Jedoch wird eine bessere Selektivität als beim direktsulfonten Austauscher erhalten. Im Gegensatz zur Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure ist die selektive Funktionalisierung des Trägermaterials und die bessere Kontrollierbarkeit der Reaktion vorteilhaft in Bezug auf die erhaltene Austauscherkapazität.

Ionenaustauscher, die durch Graften von Vinylderivaten hergestellt werden, können leichter die benötigte Kapazität für schwach saure Kationenaustauscher erreichen als beispielsweise pelliculare Träger. Für agglomerierte Kationenaustauscher wird die Kapazitätserhöhung durch eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser des sulfonierten Latex erreicht, was die Trenneffizienz der Säule vermindert. Beim Graften wird nur ein dünner Film von wenigen Nanometern auf der Oberfläche des Trägermaterials benötigt, um schwach saure Kationenaustauscher mit hoher Kapazität und guter chromatographischer Effizienz zu erhalten. Durch die hohe, lokale Austauscherdichte wird eine ausreichende Kapazität erreicht und gleichzeitig kurze Wege für den Massentransfer zwischen stationärer und mobiler Phase ermöglicht.[44] Aufgrund der einfacheren Steuerung der Reaktionsbedingungen und der daraus resultierenden reproduzierbaren Herstellung der Ionenaustauscher wurde diese Methode zur Darstellung neuer schwach saurer Kationenaustauscher in der vorliegenden Arbeit zum einen mit kommerziell verfügbaren Vinylcarbonsäuren, s. Kapitel 6, und mit neuen Carbonsäurederivaten auf Styrolbasis, s. Kapitel 9, durchgeführt.

Coating von präfunktionellen Copolymeren

Durch das Beschichten (engl. *Coaten*) von Trägermaterialien wird durch Polymerisation mit einem funktionellen Monomer eine neue Schicht des Austauschers um das Trägermaterial erhalten. Dabei muss keine chemische Bindung zwischen dem Träger und der neuen Polymerschicht existieren. Durch dieses Verfahren gelingt es, kurze Wegstrecken für den Massentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase zu erreichen. Das Coating wurde von P. Kolla und G. Schomburg mit dem Copolymer Polybutadienmaleinsäureanhydrid entwickelt und erbrachte den ersten schwach sauren Kationenaustauscher auf Silicagelbasis, der eine simultane Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen unter isokratischen Bedingungen ermöglichte.[49] Dieser Austauscher wurde von der Firma Metrohm AG

als kommerzieller Austauscher unter dem Namen „C2“ verkauft.

Auch für das Graften an organischen Polymerharzen kann das präfunktionelle Copolymer Polybutadienmaleinsäureanhydrid verwendet werden. Dieses Verfahren wurde 2005 durch die Firma *Dionex* patentiert.[50] Aus der Kombination des pH-stabilen Trägermaterials mit dem bereits erfolgreich eingesetzten Copolymer wurde ein Kationenaustauscher entwickelt, der eine Trennung von Alkali-, Erdalkalimetallionen und Aminoalkoholen ermöglicht.

Agglomerierte Kationenaustauscher

Die literaturbekannten Anwendungen von agglomerierten Kationenaustauschern, die durch elektrostatische Wechselwirkungen eine Anbindung des Latexpartikels an das Trägermaterial erreichen, beschränken sich bisher auf die Verwendung von Sulfonsäurematerialien. Diese Einschränkung hat ihre Ursache im Aufbau der Latexaustauscher. Prinzipiell wird zuerst ein agglomerierter Anionenaustauscher aus direktsulfoiertem Trägermaterial und aminierten Latexpartikeln aufgebaut. Durch elektrostatische Wechselwirkungen wird anschließend der Sulfonsäurelatex am Anionenaustauscher fixiert. Dabei bestehen Kationenlatices meist aus quervernetztem Polystyrol, das anschließend direktsulfoiert wird.[51] Eine schematische Darstellung eines Sulfonsäurelatexaustauschers nach *Weiß* ist in Abbildung 3.6 aufgeführt.[52] Carbonsäurelatices dagegen verfügen aufgrund ihres schwach sauren Charakters nicht über permanent geladene Austauschergruppen und können somit nicht elektrostatisch fixiert werden. Vorteile der pellikularen Austauscher liegen, verglichen mit oberflächenfunk-

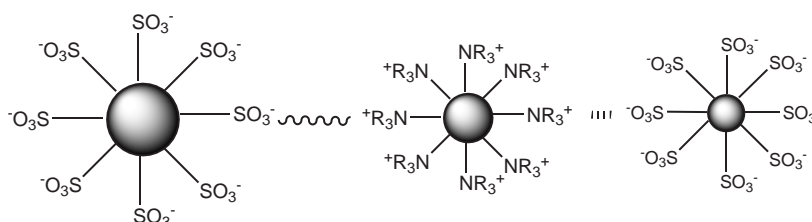


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines agglomerierten Kationenaustauschers nach *Weiß*. Abbildung nach [52].

tionalisierten, mikroporösen Ionenaustauschern, aufgrund des schnelleren Massentransfers und der höheren Durchlässigkeit des agglomerierten Austauschers in den höheren Trenneffizienzen.

3.2 Funktionelle Gruppen in der Kationenchromatographie

Prinzipiell wird in der Kationenchromatographie zwischen stark und schwach sauren Kationenaustauschern unterschieden. Zeigt die Kapazität einer Trennsäule keine Abhängigkeit vom pH-Wert der mobilen Phase, wird von einem stark sauren Kationenaustauscher gesprochen. Die funktionellen Gruppen sind Sulfonsäuren, deren Ladung über den gesamten pH-Bereich erhalten bleibt.

Schwach saure Kationenaustauscher können Carbon- oder Phosphonsäuregruppen enthalten, deren

Kapazität deutlich vom pH-Wert der mobilen Phase beeinflusst wird, weil der Dissoziationsgrad der funktionellen Gruppen abhängig vom pH-Wert ist. Die höchste Kapazität kann somit bei hohen pH-Werten erreicht werden, da bei vollständiger Dissoziation die stärksten Wechselwirkungen mit dem Analyten auftreten.

Je höher die Acidität der funktionellen Gruppe ist, desto stärker macht sich die unterschiedliche Retention von mono- und divalenten Ionen bemerkbar. Allerdings wird mit höherer Acidität auch eine bessere Trennung innerhalb einer Kationengruppe erreicht, wie Abbildung 3.7 zeigt. Für das Salz der Styrolsulfonsäure wird ein vermuteter pK_S -Wert von 0,7 angegeben, für die Vinylphosphonsäure liegt der erste pK_S -Wert bei ca 2,4 und der Zweite bei 7,7. Die zwei Säurekonstanten des Copolymers aus Styrol und Maleinsäure nehmen die pK_S -Werte von 3,8 und 5,6 an.[19]

Die Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen kann unter anderem durch Kombination der verschiedenen funktionellen Gruppen erreicht werden.[44] Beim Vergleich der unterschiedlichen Säure-

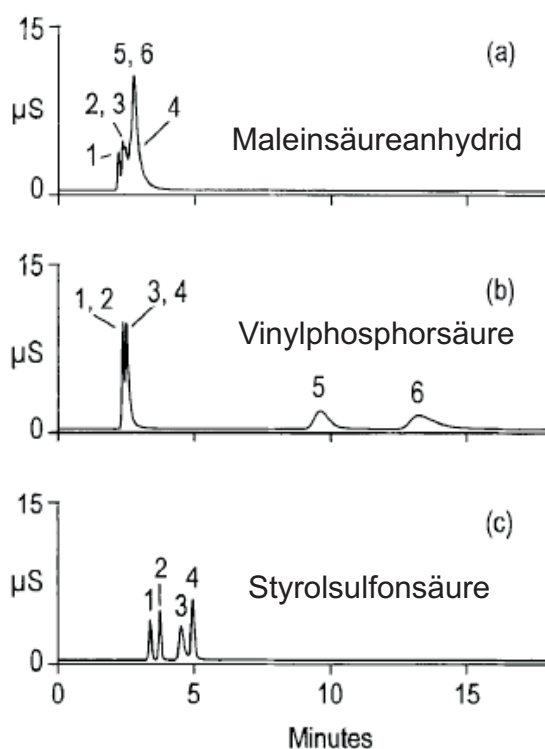


Abbildung 3.7: Vergleich der Selektivität von Kationenaustauschern, die durch Graften von unterschiedlichen funktionellen Gruppen an EVB-DVB-Trägermaterial synthetisiert wurden. Funktionalisierung mit (a): Styrol und Maleinsäureanhydrid, (b): Vinylphosphorsäure, (c): Styrolsulfonat. Ionenchromatographische Bedingungen: Probenschleife: 25 μ l, Flussrate: 1,0 ml/min, Eluent: 25 mmol/l Methansulfonsäure, suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1: Li (2 mg/l), 2: Na (5 mg/l), 3: NH_4 (10 mg/l), 4: K (10 mg/l), 5: Mg (5 mg/l), 6: Ca (10 mg/l). Abbildung entnommen aus [44].

regruppen bei verschiedenen Eluentkonzentrationen von Methansulfonsäure zeigt sich, dass sich das Retentionsverhalten der einwertigen Kationen bezüglich Auflösung und Elutionsreihenfolge ändert. Für das Material mit Carboxylatfunktion (a) wird eine schlechte Auflösung zwischen Natrium- und Ammoniumionen erhalten, während auf dem Sulfonsäureträgermaterial (c) das Ammoniumion ähn-

lich dem Kaliumion eluiert. Durch Einsatz des Phosphonsäureharzes (b) wird eine Änderung der Elutionsreihenfolge hervorgerufen, so dass Ammonium stärker retardiert wird als Kalium. Da aber sehr hohe Eluentkonzentrationen nötig sind, um Erdalkalimetallionen von sulfoniertem Material zu eluieren, wird diese Austauscherguppe grundsätzlich nicht für die simultane Analyse von mono- und divalenten Kationen unter isokratischen Bedingungen eingesetzt.

Die Strukturänderung der einzelnen funktionellen Gruppen, wie es in der Anionenchromatographie durch Einführung von Alkoholgruppen am Ammoniumion zur Erhöhung der Polarität der Fall ist, ist im Falle der Kationenchromatographie nur begrenzt möglich, so dass tendenziell verschiedene funktionelle Gruppen in einem Kationenaustauscher eingesetzt werden, um eine Selektivitätsänderung zu erhalten.

3.2.1 Sulfonsäuren

Stark saure Kationenaustauscher können meist nur sequentiell mono- und divalente Kationen trennen, indem eine Säulenschaltung eingesetzt wird. Sulfonsäuren werden deswegen bevorzugt für die Analyse von Erdalkali- und Übergangsmetallionen verwendet. Zur simultanen Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen können nur pelliculare Kationenaustauscher mit Sulfonsäureaustauscherguppen eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Synthese einer Disulfonsäure, die durch einen zusätzlichen Chelateffekt neben dem Ionenaustausch auch durch Komplexbildung die Analytionen retardiert. Dieser Weg wurde von *P. Gödecke* entwickelt.[47] Allerdings konnte bisher keine optimale Trennung erreicht werden, wie aus dem Chromatogramm in Abbildung 3.8 zu entnehmen ist.

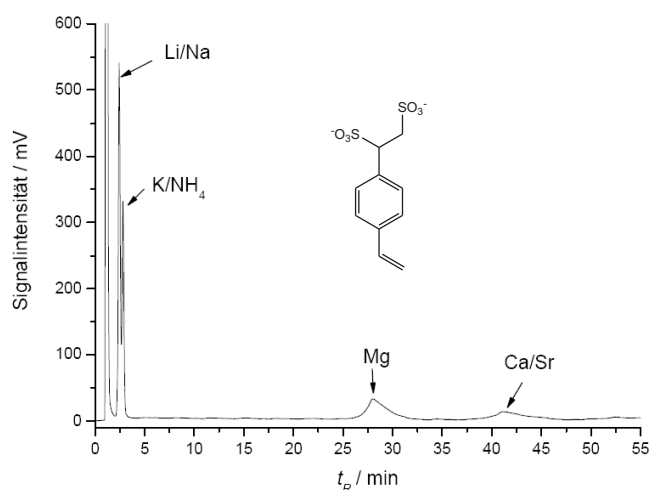


Abbildung 3.8: Versuchte Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen an einem Ionenaustauscher, der von *P. Gödecke* durch Pfropfpolymerisation mit einer Disulfonsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 20 µl, Temperatur: 303 K, Fluss: 1,0 ml/min, Eluent: 28 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 30 mg/l. Abbildung entnommen aus [47].

3.2.2 Carbonsäuren

Für die Trennung von mono- und divalenten Kationen werden am häufigsten schwach saure Kationenaustauscher, die über Carbonsäuren als funktionelle Gruppe verfügen, verwendet. Durch Carboxylat-austauscherfunktionen ist es möglich, die Selektivität eines Ionenaustauschers über den pH-Wert der mobilen Phase einzustellen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass für eine optimale Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen immer Polycarbonsäuren zur Funktionalisierung des Trägermaterials verwendet werden.

Das Copolymer Polystyrolmaleinsäureanhydrid wurde unter anderem von *R. Yang* zur Funktionalisierung von entkapseltem Silicagel verwendet.[53] Das Silicagel wurde nach einer Behandlung mit Methylvinyl-diethoxysilan durch radikalische Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid und Styrol funktionalisiert. Die Autoren erreichen durch Einsatz eines komplexierenden Eluentgemisches, bestehend aus Ethylendiamin und Weinsäure, eine Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen jedoch mit keiner optimalen Auflösung der einwertigen Kationen. Das Chromatogramm und die Synthese des Trägermaterials sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

Der Versuch von *J. Morris*, mit einer Monocarbonsäure einen schwach sauren Kationenaustauscher darzustellen, ermöglichte nicht die Basislinientrennung aller gewünschten Analytione. Problematisch beim Einsatz von Carboxylgruppen ist die Abhängigkeit der Dissoziation der Säurefunktion, und somit der Kapazität, vom pH-Wert. Der Einfluss von Mono- und Dicarbonsäuren auf die ionenchromatographische Trennleistung und die eventuell auftretenden unterschiedlichen Retentionsmechanismen durch den Einsatz verschiedener funktioneller Gruppen werden in späteren Kapiteln noch ausführlich erläutert.

Literaturquellen, die über einen erfolgreichen Einsatz von Carbonsäuregruppen als Austauscherefunktionen für die Standardapplikation der Kationenchromatographie berichten, also die simultane Analyse unter isokratischen Bedingungen von mono- und divalenten Kationen, verwenden ausschließlich das Copolymer PBDMA. Sowohl die bereits genannte Gruppe um *R. Yang* als auch die Gruppe von *Y. Zhu* gebrauchten dieses Copolymer zur Herstellung der Kationenaustauscher.[14] Neue funktionelle Carbonsäuregruppen wurden mit Ausnahme der im nächsten Abschnitt vorgestellten Funktionalitäten in Form von Aminosäuren bisher nicht publiziert.

Für die Analyse von Proteinen werden häufig schwach saure Kationenaustauscher eingesetzt. Eine Anwendung von monolithischen Carbonsäureaustauschern, die von *C. Gatschelhofer* mittels Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) synthetisiert wurden, ist die Proteinanalytik. Die funktionelle Gruppe, eine Dicarbonsäure, verfügt wiederum über den typischen Abstand von zwei Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen.[54] Die Synthese dieses Austauschers ist in Abbildung 3.10 aufgeführt.

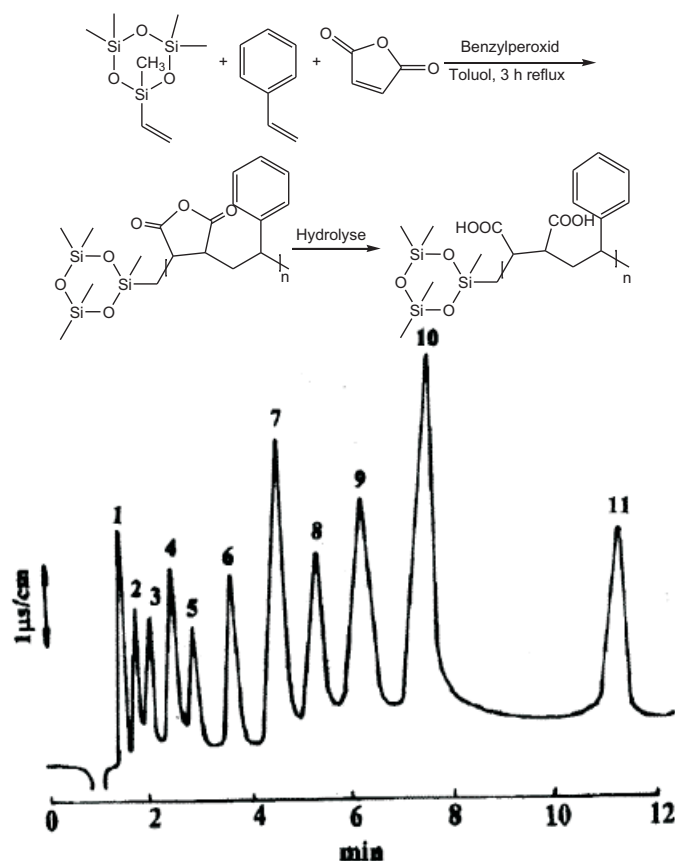


Abbildung 3.9: Oben: Funktionalisierung von Silicagel mit einem Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid von *R. Yang*. Unten: Trennung der ein- und zweiwertigen Kationen auf diesem Kationenaustauscher. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 150 · 4,6 mm, Probenschleife: 10 μ l, Fluss: 1,0 ml/min, Eluent: 3 mmol/l Ethylendiamin und 2 mmol/l Weinsäure (pH = 2,97 eingestellt mit 1 mol/l HNO_3), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analyten 1: Li, 2: Na, 3: NH_4 , 4: K, 5: Rb, 6: Cs, 7: Mg, 8: Mn, 9: Ca, 10: Sr, 11: Ba. Abbildung entnommen aus [53].

Aminosäuren

Häufig eingesetzte Monomere, die über Carbonsäuregruppen verfügen, sind Aminosäuren. Obwohl beim Einsatz der Zwitterionenmoleküle strenggenommen von Chelationenchromatographie statt von Kationenaustauschchromatographie gesprochen werden muss, finden diese funktionellen Gruppen häufig Einsatz bei der Trennung von Metallionen. Durch eine Kombination aus Komplexbildung des Metalls und Ionenaustausch wird eine Trennung der Analyten erreicht. Einfache Funktionalisierungen des Trägermaterial, bevorzugt Silicagel, ermöglichen eine Vielzahl an funktionellen Gruppen. Allerdings kann z.B. für einen mit Lysin funktionalisierten Ionenaustauscher keine Basislinientrennung von ein- und zweiwertigen Ionen erhalten werden, wie an dem Chromatogramm in Abbildung 3.11 zu erkennen ist.[55]

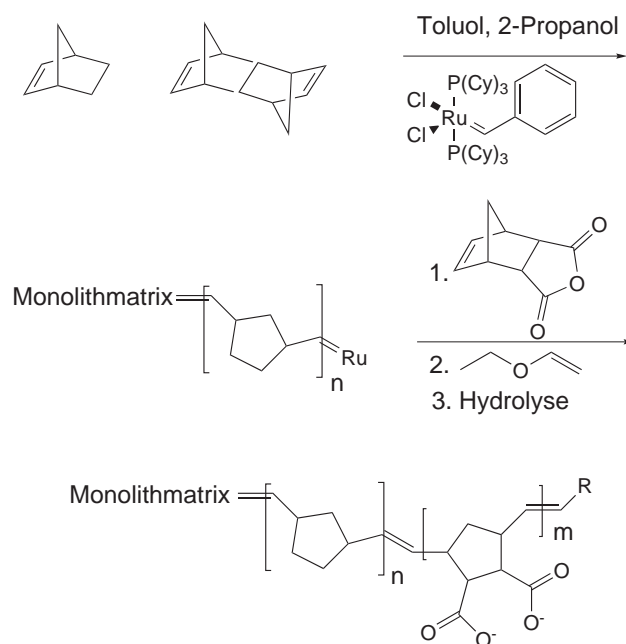


Abbildung 3.10: Darstellung eines schwach sauren, monolithischen Kationenaustauschermaterials nach C. Gatschelhofer mittels ROMP. Abbildung nach [54].

3.2.3 Phosphonsäuren

Phosphonsäure werden hauptsächlich zur Analyse von Erdalkali- und Übergangsmetallionen eingesetzt. M. Marhol synthetisierte z.B. ein bifunktionelles Austauschermaterial, welches Carbon- und Phosphonsäure enthält, mittels Suspensionspolymerisation von Vinylphenylphosphonsäure und Acrylsäure.[56] P. Nesterenko untersuchte die Ionenaustauschereigenschaften von Silicagel, welches mit Aminophosphonsäure über eine Mannich-Reaktion von Aminopropylsilica und Phosphinsäure funktionalisiert wurde.[57] Phosphonsäuren zeigen unterschiedliche Ionenaustausch-Selektivitäten in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad der funktionellen Gruppe. Im Gegensatz zu Carbonsäuren eluiert bei Verwendung eines sauren Eluenten Ammonium nach Kalium. Für die Trennung von ein- und zweiwertige Kationen werden jedoch große Selektivitätsunterschiede unter oben genannten Elutionsbedingungen erhalten.

3.2.4 Kronenether

Kronenether können als Eluentzusatz eine verbesserte Auflösung der ionenchromatographischen Trennung von einwertigen Kationen ermöglichen aufgrund ihrer komplexierenden Wirkung. Ein weiterer Syntheseweg besteht in der Anbindung von Vinylderivaten eines Kronenethers an die stationäre Phase. Dies kann durch Beschichtung des Trägermaterials mit lipophilen Kronenethern erfolgen. Es werden allerdings schlechte chromatographische Effizienzen erreicht und die Komplexbildung wird zusätzlich vom Gegenion des Analyten bestimmt. K. Kimura stellte durch Beschichtung von Octadecylsilanol mit unterschiedlichen lipophilen Kronenethern Kationenaustauscher dar, die eine Trennung von Alkalimetallionen oder Erdalkalimetallionen ermöglichen.[58]

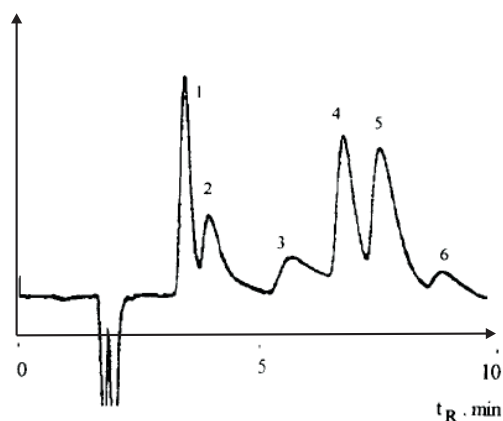


Abbildung 3.11: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen auf einem Austauscher, der durch Funktionalisierung von Silicagel mit Lysin von *P. Nesterenko* hergestellt wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 150 mm, Probenschleife: 20 μ l, Fluss: 1,5 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analyt 1: Li, 2: Na, 3: K, 4: Ca, 5: Sr, 6: Mg. Abbildung entnommen aus [55].

3.3 Kommerzielle Materialien zur Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen - Stand der Technik

Austauscher, die durch Beschichtung mit einem präfunktionellen Copolymer hergestellt werden, sind unter anderem von der Firma *Metrohm* erhältlich. Durch Coaten von PBDMA auf Silicagel bzw. Polyvinylalkohol können Austauscher synthetisiert werden, die eine simultane und unsupprimierte Trennungen der mono- und divalenten Kationen ermöglichen. Das Chromatogramm eines solchen Austauschers ist in Abbildung 3.13 dargestellt.[20] Durch den Einsatz von Dipikolinsäure werden die zweiwertigen Kationen komplexiert und die Elutionsreihenfolge bezüglich Magnesium- und Calciumionen invertiert. Die Auflösung zwischen Natrium- und Ammoniumionen als ein Maß für die Güte eines schwach sauren Kationenaustauschers ist jedoch relativ gering. Eine weitere Applikation eines solchen Austauschers ist die Trennung von Ethanol-, Alkyl- und Cyclohexylaminen unter Verwendung von organischen Modifiern, s. Chromatogramm in Abbildung 3.14. Beim Einsatz von Dicarbonsäuren, die über eine Doppelbindung verfügen, kann durch polymeranaloge Reaktionen eine Funktionalisierung des organischen Trägermaterials erreicht werden.

Kommerziell erfolgreich wird die Itaconsäure, von der Firma *Hamilton*, zur Darstellung des Austauschers „PRP-X800“ eingesetzt. Dieser kann sowohl für die Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen als auch zur Analyse von Übergangsmetallen verwendet werden, wie aus dem Chromatogramm 3.15 ersichtlich wird.[59]

Eine Reihe von schwach sauren Kationenaustauschern mit Trägermaterialien auf EVB-DVB-Basis wird von der Firma *Dionex* unter den Handelsnamen „IonPacCS12“ bis „IonPacCS18“ vertrieben. Dabei sind über den Aufbau dieser Austauscher, wie z.B. die genaue Struktur der Austauscherfunktionen und die Art der Anknüpfung der funktionellen Gruppe, wenig bzw. auch widersprüchliche Daten publiziert worden.

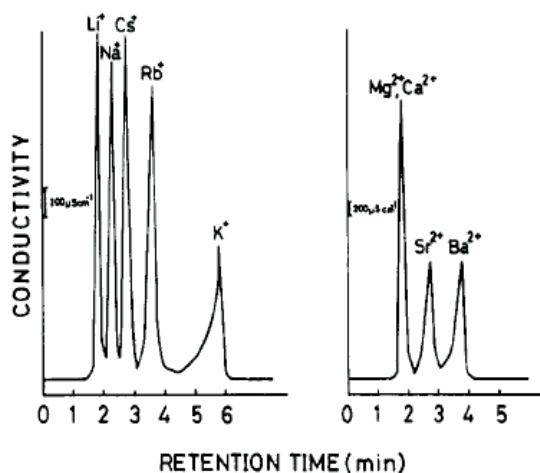


Abbildung 3.12: Kationenaustauscher nach K. Kimura durch Beschichten von Octadecylsilanol mit Dodecyl-18-Krone-6. Trennung von Alkalibromiden und Erdalkalimetalliodiden an diesem Kationenaustauscher hergestellt. Ionenchromatographische Bedingungen: Probenschleife: $50 \mu\text{l}$, Fluss: $1 \text{ ml}/\text{min}$, Eluent: Methanol/Wasser = $1/1$, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentrationen: $20 \text{ mg}/\text{l}$ Alkalimetallionen, $40 \text{ mg}/\text{l}$ Erdalkalimetallionen. Abbildung entnommen aus [58].

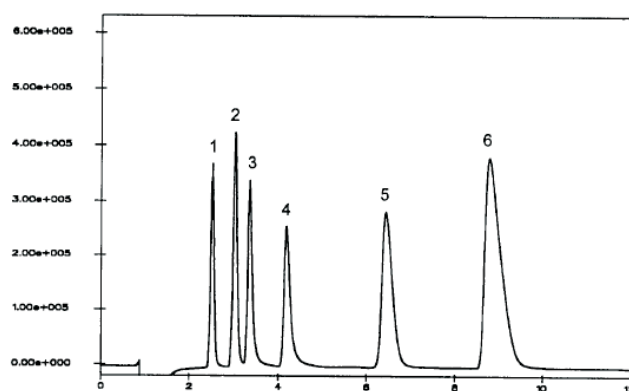


Abbildung 3.13: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen an der Säule „Cation 1-2“ nach M. Läubli. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: $125 \cdot 4 \text{ mm}$, Eluent: $4 \text{ mmol}/\text{l}$ Weinsäure, $1 \text{ mmol}/\text{l}$ Dipikolinsäure, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentrationen: 1: Li ($1 \text{ mg}/\text{l}$), 2: Na ($5 \text{ mg}/\text{l}$), 3: NH_4 ($5 \text{ mg}/\text{l}$), 4: K ($10 \text{ mg}/\text{l}$), 5: Ca ($10 \text{ mg}/\text{l}$), 6: Mg ($10 \text{ mg}/\text{l}$). Abbildung entnommen aus [20].

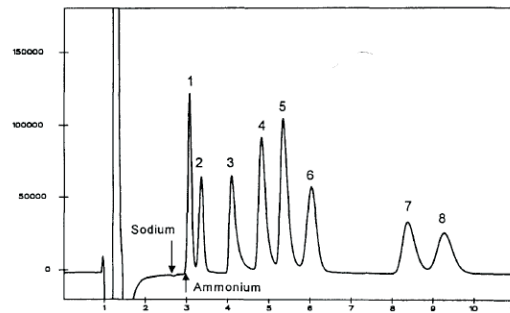


Abbildung 3.14: Trennung von Ethanol-, Alkyl- und Cyclohexylaminen auf der Säule „C1-2“ der Firma *Metrohm* nach *M. Lüubli*. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 125 · 4 mm, Eluent: 8 mmol/l Weinsäure und 10% Aceton, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentrationen: 1: Ethanolamin (5 mg/l), 2: Diethanolamin (5 mg/l), 3: Dimethylamin (5 mg/l), 4: Diethylamin (10 mg/l), 5: Trimethylamin (10 mg/l), 6: Cyclohexylamin (10 mg/l), 7: Triethylamin (10 mg/l), 8: Dibutylamin (10 mg/l). Abbildung entnommen aus [20].



Abbildung 3.15: Kationenaustauscher „PRP-X800“ der Firma *Hamilton* auf Basis von Polystyrol-Divinylbenzol, welches mit Itaconsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4,1 · 250 mm, Fluss: 0,8 ml/min, Eluent: 2 mmol/l Kupfersulfat, Detektion: indirekte UV-Detektion, $\lambda = 220$ nm, Analyten: 1: Li, 2: Na, 3: NH_4 , 4: K, 5: Mg, 6: Ca. Abbildung nach [60].

Der erste schwach saure Kationenaustauscher dieser Serie, der Carbonsäuregruppen mit einem pK_S -Wert kleiner 3 enthält, ist die „IonPacCS12“ der Firma *Dionex*. Die isokratische Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen mit Basislinientrennung innerhalb von 10 Minuten ist im Chromatogramm in Abbildung 3.16 dargestellt.[61] Angaben in Lehrbüchern der Ionenchromatographie beschreiben die Funktionalisierung als ein Graften von Polymerfilmen, welche Carbonsäuregruppen enthalten. Der Hersteller hingegen gibt ein Coaten der Substratkugel mit einem Carboxylsäure funktionalisierten Polymerfilm als Herstellungsverfahren an. Der Aufbau der funktionellen Gruppe ist in der Literatur als ein Polymer, das drei Carbonsäuregruppen enthält, angegeben.[62] Mit diesem Austauschermaterial können bei einem 250 - 500fachen Überschuss von Natrium im Vergleich zu Ammonium beide Ionen analysiert werden. Durch den Einsatz von aprotischen Lösungsmitteln wird der Dissoziationsgrad der Carboxylgruppen vermindert, was zur Folge hat, dass insbesondere die Erdalkalimetallionen früher eluieren.

Durch Modifizierungen dieses Ionenaustauschers mit Phosphonsäuregruppen und die Verwendung eines makroporösen Trägermaterials konnte der Austauscher „IonPacCS12A“ erhalten werden. Dieser zeigt eine stärkere Retention der Erdalkalimetallionen, so dass zusätzlich eine Trennung von Mangan möglich wird, wie aus Abbildung 3.17 hervorgeht.[61] Hierbei wurde ein Polymerfilm, welcher hydrophile Carbonsäureaustauscherfunktionen und Phosphonsäureaustauscherfunktionen enthält, an die stationäre Phase grafted, wobei ein hydrophileres Säulenmaterial im Vergleich zur „IonPacCS12“ eingesetzt wird. Die Anbindung der Gruppen erfolgt zu 99% im Inneren der porösen EVB/DVB-Partikel. Durch die alleinige Funktionalisierung der Oberfläche würde keine ausreichende Kapazität erhalten werden. Dabei wird das Monomer mit der Carbonsäurefunktion, im Verhältnis größer 5 zu 1 (Carbonsäure zu Phosphonsäure), im Überschuss eingesetzt. Die „IonPacCS12A“ kann sowohl für die Analyse der ein- und zweiwertigen Metallionen als auch für Amine verwendet werden. Untersuchungen von *M. Shaw* zur Analyse von Übergangsmetallen ergaben außerdem, dass die Carbon- und Phosphonsäuregruppen neben dem Ionenaustausch auch eine Chelatbildung mit den Analyten eingehen und somit eine Trennung erreichen.[63] Angaben von *B. Paull* oder *C. A. Lucy*, welche Temperatureffekte unter anderem an der „IonPacCS12A“ untersuchten, sprechen jedoch von einem agglomerierten Aufbau der stationären Phase.[64], [65]

Für die Analyse aliphatischer Amine wurde eine niederkapazitive Variante der „IonPacCS12“, die „IonPacCS14“, entwickelt, dabei ist der Aufbau des Ionenaustauschers sehr ähnlich. Eine Ausnahme bildet der hydrophile Charakter der Carboxylgruppen. Dieser wurde für die „CS14“ erhöht, um unerwünschte Tailingeffekte der aliphatischen Amine zu unterdrücken.

Bei der Analyse von Proben, die Ammonium- und Natriumionen in sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen aufweisen oder bei denen eine Trennung von Alkyl- und Alkanolaminen gewünscht ist, wird durch Einführung eines Kronenethers eine Änderung der Retentionsreihenfolge beobachtet werden. Dieses Austauschermaterial wurde mit der „IonPacCS15“ realisiert. Aufgrund der starke Komplexbildung von Kaliumionen durch den 18-Krone-6-Ether eluiert dieses Ion nach den Erdalkalimetallionen, wie aus Abbildung 3.18 ersichtlich wird.[66] Allerdings werden durch die langsame Kinetik sowohl eine Anpassung des Lösungsmittels als auch der Temperatur benötigt, um eine Ver-

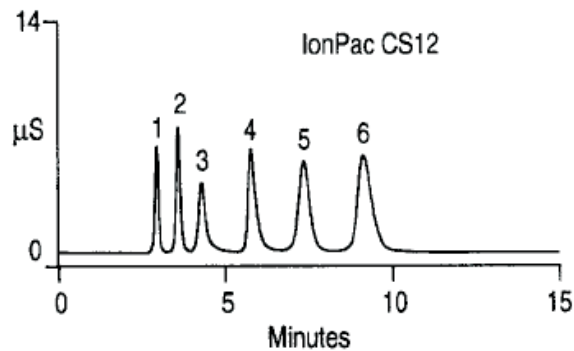


Abbildung 3.16: Ionenchromatographische Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen an dem Kationenaustauscher IonPacCS12 der Firma *Dionex*. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 250 mm, Eluent: 11 mmol/l H_2SO_4 , suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analyten: 1: Li, 2: Na, 3: NH_4 , 4: K, 5: Mg, 6: Ca. Abbildung entnommen aus [61].

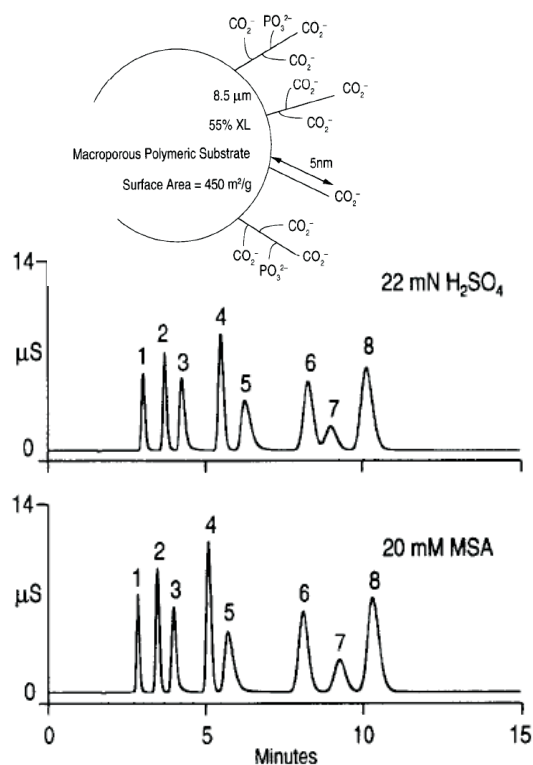


Abbildung 3.17: Aufbau und ionenchromatographische Eigenschaften der „IonPacCS12A“. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 250 mm, Eluent: s. Abbildung, suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1: Li (0,5 mg/l), 2: Na (2 mg/l), 3: NH_4 (2,5 mg/l), 4: K (5 mg/l), 5: Diethylamin (10 mg/l), 6: Mg (2,5 mg/l), 7: Mn (2,5 mg/l), 8: Ca (10 mg/l), MSA: Methansulfonsäure. Abbildung entnommen aus [61].

besserung der Peakform zu erhalten. Durch die Verwendung kleinerer EVB-DVB-Partikel und einer

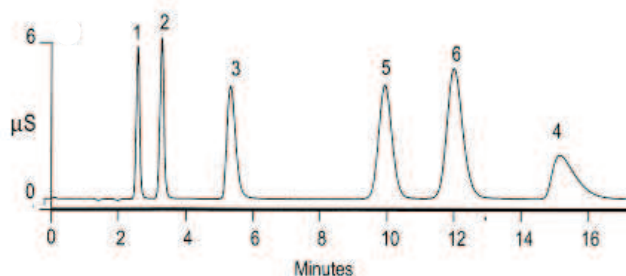


Abbildung 3.18: Trennung von Alkali-, Erdalkalimetallionen und Ethanolamin an der „IonPacCS15“. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 250 mm, T = 313 K, Fluss: 1,2 ml/min, Eluent: 10 mmol/l Schwefelsäure, 9% ACN, suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1: Li (1 mg/l), 2: Na (4 mg/l), 3: NH₄ (10 mg/l), 4: K (10 mg/l), 5: Mg (5 mg/l), 6: Ca (10 mg/l). Abbildung entnommen aus [66].

neuen Pfropftechnik wurden neue schwach saure Kationenaustauscher von der Firma *Dionex* entwickelt. Mit der 3fachen Kapazität im Vergleich zu einer „IonPacCS15“ gelang es, mit der „IonPacCS16“ durch den Einsatz von hydrophilen Carbonsäurefunktionen Natrium- und Ammoniumionen auch bei sehr hohen Natriumionenkonzentrationen quantitativ zu trennen.[67]

Für die Analyse von hydrophoben und polyvalenten Aminen wurde ein niederkapazitiver, schwach hydrophober Kationenaustauscher namens „IonPacCS17“ auf den Markt gebracht.[68] Dessen Herstellung erfolgt über zwei Pfropfschritte. Zuerst erfolgt ein Coating des Trägermaterials, um Wechselwirkungen zwischen Analytionen und Träger zu vermeiden. Anschließendes Graften mit dem Kationenaustauscherpolymer führt zum Ionenaustauscher. Für die simultane und isokratische Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen wird jedoch ein relativ großer Selektivitätsunterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen erhalten.

Im Gegensatz dazu wird die „IonPacCS18“ für polare Amine eingesetzt. Dabei wird die Oberfläche des EVB-DVB-Trägermaterials mit einem Substrat funktionalisiert und anschließend eine alternierende Copolymer, welches Carbonsäuregruppe enthält, kovalent angebunden.

In den Tabellen 3.1 und 3.2 sind die verfügbaren Daten über die strukturellen und chemischen Eigenschaften der in diesem Kapitel erwähnten schwach sauren kommerziellen Austauscher aufgeführt.

Erfolgreich eingesetzt zur simultanen Trennung der mono- und divalenten Kationen wird als agglomerierte Kationenaustauscher die Säule „IonPacCS10“ der Firma *Dionex*. Durch kovalente statt elektrostatische Anbindung der Ammoniumgruppen an das EVB/DVB-Material kann eine geringe Anzahl an Sulfonsäure-Latices an die quartären Ammoniumfunktionen fixiert werden. Zusätzlich werden zwei verschiedene Monomere zur Synthese des Sulfonsäure-Latices verwendet, von denen eines nicht vollständig sulfoniert ist, was zusätzlich zu einer kleineren Ladungsdichte des Ionenaustauschermaterials führt. Durch die kleine Austauscherdichte verhalten sich divalente Kationen quasi wie monovalente Kationen, und die simultane Trennung von Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium wird innerhalb von 16 Minuten möglich. Die Elektroselektivität eines Ionenaustauschers bewirkt nur

Tabelle 3.1: Kommerzielle Austauscher zur Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen, Teil 1. [20], [61], [64], [65], [24], [69]

| Trennsäule | C1-2 | PRP-X800 | IonPacCS12 | IonPacCS12A | IonPacCS14 |
|---------------------|------------|-------------|---------------------------|-------------------------------------|------------|
| Dimension (mm) | 125 · 4 | 4,1 · 250 | 250 · 4 | 250 · 4 | 250 · 4 |
| Dimension (mm) | | | 250 · 2 | 250 · 2 | 250 · 2 |
| Trägermaterial | Silicagel | PS-DVB | EVB/DVB | EVB/DVB | EVB/DVB |
| Partikeldurchmesser | 7 µm | 7 µm | 8,5 µm | 8,5 µm | 8 µm |
| Quervernetzungsgrad | - | - | 55% | 55% | 55% |
| Funktionalität | COOH | Itaconsäure | COOH ($pK_a \leq 3$) | COOH+PO ₃ H ₂ | COOH |
| Kapazität/Säule | 0,123 mmol | 1,6 meq/g | 2,8 meq | 2,8 meq | 1,3 meq |
| Max. Druck | 35 MPa | 34 MPa | 27,6 MPa | 27,6 MPa | 27,5 MPa |
| pH-Stabilität | 2-7 | 1 - 13 | | | |
| LM-Stabilität | 0 - 100% | 0- 100% | 0 - 100% | 0 - 100% | 0 - 100% |

Tabelle 3.2: Kommerzielle Austauscher zur Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen, Teil 2.[66], [67], [68], [69]

| Trennsäule | IonPacCS15 | IonPacCS16 | IonPacCS17 | IonPacCS18 |
|---------------------|--|------------|------------|------------|
| Dimension (mm) | 250 · 4 | 250 · 5 | 250 · 4 | 250 · 2 |
| Dimension (mm) | 250 · 2 | 250 · 3 | 250 · 2 | |
| Trägermaterial | EVB/DVB | EVB/DVB | EVB/DVB | EVB/DVB |
| Partikeldurchmesser | 8,5 µm | 5 µm | 7 µm | 6 µm |
| Vernetzungsgrad | 55% | 55% | 55% | 55% |
| Funkt. Gruppe | COOH+PO ₃ H ₂ +Krone | COOH | COOH | COOH |
| Kapazität/Säule | 2,8 meq | 8,4 meq | 1,45 meq | 0,29 meq |
| Max. Druck | 27,6 MPa | 27,0 MPa | 27,6 MPa | 27,6 MPa |
| pH-Stabilität | | | | 0-7 |
| LM-Stabilität | 0 - 100% | 0 - 100% | 0 - 100% | 0 - 20% |

dann einen großen Retentionszeitunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen, wenn die Erdalkalimetallionen auch gleichzeitig an zwei Austauschergruppen wechselwirken können. Nachteil an diesem agglomerierten Kationenaustauscher ist die geringe Auflösung der Alkalimetallionen aufgrund der niedrige Austauschkapazität von 80 µeq/Säule, wie aus dem Chromatogramm in Abb. 3.19 ersichtlich wird. Gleichzeitig wird eine viel zu große Auflösung zwischen Calcium und Magnesium erreicht, die zu einer relativ hohen Analysendauer führt.[24]

3.4 Einfluss der mobilen Phase und der Temperatur in der Kationenchromatographie

3.4.1 Eluenten für die Kationenchromatographie

Zur Analyse mono- und divalenter Kationen werden vielfach verdünnte Mineralsäuren wie Salz- oder Salpetersäure als mobile Phase eingesetzt. Der Konzentrationsbereich ist abhängig von der einge-

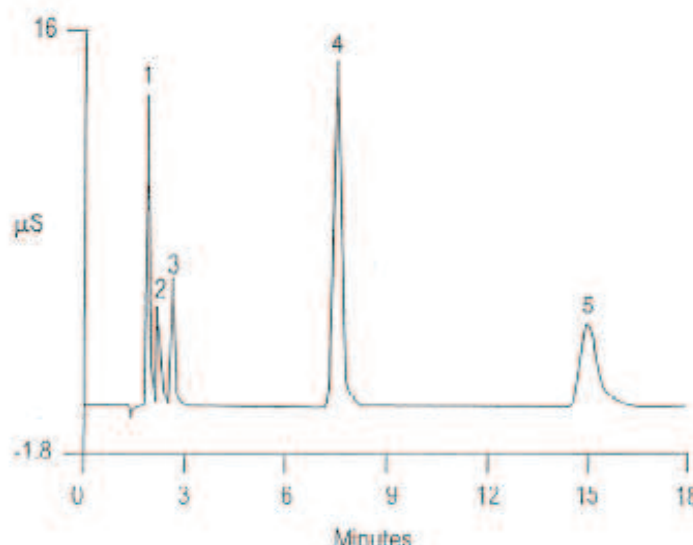


Abbildung 3.19: Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen auf der „IonPacCS10“ der Firma *Dionex*. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 4 · 250 mm, Probenschleife: 25 µl, Fluss: 1,0 ml/min, Eluent: 40 mmol/l HCl, 4 mmol/l Diaminopropionsäure (DAP), suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentrationen: 1: Na 1 mg/l, 2: NH₄ (0,5 mg/l), 3: K (1 mg/l), 4: Mg (1 mg/l), 5: Ca (10 mg/l). Abbildung entnommen aus [24].

setzten stationären Phase und dem apparativen Aufbau. Er bewegt sich allgemein zwischen 2 und 40 mmol/l je nach Anwendungsfall. Unter diesen Bedingungen eluieren die oben genannten Analyten in der Reihenfolge, die einem Retentionsmechanismus, der durch reinen Ionenaustausch hervorgerufen wird, entspricht. Für die genannten Säuren gelingt eine Suppression der Anionen mit den handelsüblichen Suppressoren und ermöglicht eine empfindliche Leitfähigkeitsdetektion der Analyten, da hier der Austausch des Eluentanions durch Hydroxid erfolgt und die Säureprotonen stark genug sind, um die Analyten von der stationären Phase zu verdrängen.

Des Weiteren können organische Säuren wie die Methansulfonsäure als Eluenten eingesetzt werden, welche von der Firma *Dionex* durch Einsatz eines Eluentengenerators elektrolytisch hergestellt wird. Eine Mischung aus Mineralsäuren und 2,3-Diaminopropionsäure wird angewendet, um einen Selektivitätsunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen möglichst gering zu halten. Dieses Elutionsgemisch ist in der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion einsetzbar. Organische Säuren wie Oxalsäure und Citronensäure werden häufig zur Analyse von Erdalkali- und Übergangsmetallionen eingesetzt. Neben dem Ionenaustausch komplexieren sie die Analyten und verringern somit die effektive Ladung der Analytionen. Zusätzlich können aufgrund unterschiedlicher Komplexstabilitäten ähnliche Analyten getrennt werden.[33]

Durch den Zusatz von organischen Modifiern, z.B. Acetonitril zu einer verdünnten Mineralsäure, wird der Dissoziationsgrad der Austauscherfunktionen verändert und somit die Kapazität der stationären Phase verringert. Die Analytionen eluieren früher. Der Effekt wirkt sich insbesondere auf die Retentionszeit der zweiwertigen Ionen aus.[70]

Für stationäre Phasen, die aus Silicagel oder Polyvinylalkoholen bestehen, findet die Dipikolinsäure

als Chelatbildner für zweiwertigen Ionen Einsatz. Calcium bildet die stabilsten Komplexe und eluiert vor Magnesium und führt zu verkürzten Analysenzeiten. Die 2,3-Pyridindicarbonsäure kann nicht für Kationenaustauscher auf aromatischer Polymerbasis eingesetzt werden, da eine Adsorption an der stationären Phase stattfindet und als Retentionsmechanismus sowohl Ionenpaarchromatographie als auch Ionenaustauschchromatographie wirken würden.

Gemische aus Trifluoressigsäure (TFA) und Kronenethern, z.B. 18-Krone-6, führen zu einer Komplexierung von Ammonium und Kalium und ermöglichen eine Änderung der Elutionsreihenfolge, so dass Ammonium und Kalium nach den Erdalkalimetallionen eluieren.[52] Begründet liegt dieser Effekt in der Ladung des Komplexes. Beim Einsatz von Dipikolinsäure entstehen ungeladene oder negative Komplexe mit Calciumionen, so dass der Komplex schwächer retardiert wird als das freie Ion und somit früher eluiert. Komplexe von Kronenether mit Alkalimetallionen besitzen die gleiche Ladung wie das Analyt und werden aufgrund ihrer Größe viel stärker retardiert als das unkomplexierte Ion.[71]

3.4.2 Temperatureffekte in der Kationenchromatographie

Der Einfluss der Säulentemperatur auf die Selektivität eines Ionenaustauschers hängt vom vorliegenden Retentionsmechanismus des Trägers und der gewählten mobilen Phase ab. Unter Verwendung von Mineralsäuren sollte generell nur der Ionenaustausch zur Retention der Analytationen beitragen. Für Ionenaustauschgleichgewichte wird allgemein angenommen, dass die Temperatur nur Einfluss auf die Kinetik der Austauschrate hat. Die Beschleunigung wird bei einem Temperaturanstieg von 20 K näherungsweise verdoppelt.[64] Diese Beschleunigung sollte in einer verbesserten Trenneffizienz und somit in einem optimierten Massentransfer resultieren. Ein weiterer Grund ist die verringerte Lösungsmittelviskosität bei steigender Temperatur, welche die Diffusion in der stagnierenden mobilen Phase verbessert.[65]

Für die kommerziell erhältliche Säule „IonPacCS12A“ wurden von *P. Hatsis* und *C. A. Lucy* Untersuchungen zum Einfluss der Säulentemperatur durchgeführt. Dabei konnte für alle Analytationen eine Abnahme der Retentionszeit mit steigender Temperatur beobachtet werden, was bedeutet, dass der Retentionsprozess exotherm verläuft. Dies konnte mit Auftragung von *Van't Hoff*-Plots, der natürliche Logarithmus des Retentionsfaktors gegen die reziproke Temperatur, bestätigt werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Alkalimetallionen empfindlicher als Erdalkalimetallionen auf Temperatureinflüsse reagieren und deswegen stärkere Selektivitätsunterschiede zwischen den mono- und divalenten Kationen auftreten. Ein Unterschied des Retentionsverhaltens innerhalb einer Gruppe von gleichgeladenen Analyten wurde nicht beobachtet, nur die Veränderung der Selektivität zwischen den einzelnen Analytgruppen. Eine Ausnahme bilden hierbei Analyten, die neben dem Ionenaustausch durch zusätzliche Retentionsmechanismen retardiert werden, wie z.B. Amine. Dabei bewirkt die Erhöhung der Temperatur einen gegenläufigen Effekt zur Erhöhung der Eluentkonzentration bezüglich des Retentionsverhaltens der Erdalkalimetallionen. Mit steigender Säulentemperatur retardieren die zweiwertigen Kationen stärker, wohingegen mit wachsender Eluentkonzentration die Elution dieser

Analytgruppe beschleunigt wird.

Ein Vergleich der Auswirkung von Säulentemperatur auf unterschiedlich funktionalisierte Austauschermaterialien wurde von *B. Paull* 2003 veröffentlicht.[64] Verschiedene kommerziell verfügbare Kationenaustauscher wurden untersucht:

Ein Sulfonsäureaustauscher auf PS-DVB-Basis „IonPacCS10“, eine Monocarbonsäure als schwach saurer Kationenaustauscher „IonPacCS14“, ein Itaconsäureaustauscher „Hamilton PRPX-800“ und ein Iminodiessigsäureaustauscher auf Silicagelbasis „BioChemMack“. Alle untersuchten Kationenaustauschermaterialien zeigten ein exothermes Verhalten der Alkalimetallionen. Für die Erdalkalimetallionen wurden unterschiedliche Enthalpien bestimmt. Während für den sulfonierten Latexaustauscher ein endothermes Verhalten ermittelt wurde, zeigt sich bei der „IonPacCS14“ ein identisches Verhalten zu den Alkalimetallionen. Die beiden Kationenaustauscher, welche über eine Dicarbonsäure als funktionelle Gruppe verfügen, wiesen keinen Trend in ihrem Verhalten auf. Sowohl die Retentionszeiten für Magnesium als auch für Calcium wurden kaum beeinflusst und zeigten ein nichtlineares Verhalten. Ursache hierfür kann ein Retentionsmechanismus sein, der trotz des sauren pH-Wertes neben Ionenaustausch noch weitere Effekte beinhaltet. Deshalb wurde der Einfluss der Temperatur noch einmal unter Chelationenchromatographie-Bedingungen an den Dicarbonsäure-Austauschern ermittelt. Mit wachsender Ionenstärke (Kaliumchlorid) und sinkender Säurekonzentration (Salpetersäure) ist ein stark exothermes Verhalten für die zweiwertigen Ionen zu beobachten, wohingegen der Austauscher „IonPacCS14“ unter Chelationenbedingungen ein endothermes Verhalten aufwies, was für eine Komplexierung zwischen Analytationen und den Carboxylatgruppen an der Oberfläche des Harzes spricht.

Durch die Änderung der Säulentemperatur kann also eine Gruppenselektivität, nicht aber die Selektivität innerhalb einer Analytgruppe geändert werden. Die Adsorptionseenthalpien der einzelnen Analytionen hängen von den gewählten Elutionsbedingungen und der funktionellen Gruppe ab. Durch diese ist auch eine Aussage über den vorliegenden Retentionsmechanismus, den das Ion unter den gewählten Bedingungen erfährt, möglich.

4 Polymerisationsverfahren zur Darstellung von Ionenaustauschern

Die Herstellung organischer Träger für die Ionenchromatographie ist durch diverse Polymerisationsarten möglich. Der Saatlatex eines Polystyrols kann durch die sogenannte „soapless“ Emulsionspolymerisation dargestellt werden. Die Synthese des Copolymers Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB), welches als Trägermaterial in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, wird durch Einsatz der Emulsions- und Suspensionspolymerisation ermöglicht. Dieses Copolymer kann durch radikalische Polymerisationen in Form einer Pfropfpolymerisation mit Vinyl- oder Styrolcarbonsäurederivaten zu schwach sauren Kationenaustauschern funktionalisiert werden. Polybutadienmaleinsäureanhydrid wird durch radikalische Copolymerisation von 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid hergestellt. Daher sollen die verschiedenen Mechanismen der eingesetzten radikalischen Polymerisationen und deren Einfluss auf die erhaltenen Ionenaustauscher in diesem Kapitel näher erläutert werden.

4.1 Grundlagen der radikalischen Polymerisation

Die radikalische Polymerisation gehört zu der Gruppe der Kettenwachstumsreaktionen und lässt sich in vier Reaktionsschritte unterteilen: Radikalbildung, Startreaktion, Kettenwachstum und Kettenabbruch. Dieser Reaktionstyp ist u.a. für Monomere mit einer Vinylgruppe geeignet.

Polymerisationsreaktionen sind exotherme Prozesse, deren Triebkraft die negative Enthalpiedifferenz ist. Die entropisch sehr ungünstigen Bedingungen werden dadurch ausgeglichen. Aufgrund des exothermen Prozesses muss bei der Reaktionsführung eine ausreichende Wärmeabfuhr gewährleistet sein. Möglichkeiten zur besseren Wärmeübertragung bietet z.B. die Emulsionspolymerisation. In der vorliegenden Arbeit wurden die Polymerisationen in verdünnter Lösung durchgeführt, was den zusätzlichen Vorteil einer geringen Viskosität und einer engeren Verteilung der Molmassen im Vergleich zur Substanzpolymerisation bietet.[72, 73]

Die radikalische Polymerisation ist durch bestimmte Reaktionsmerkmale gekennzeichnet. Zum einen nimmt mit steigender Reaktionsdauer die Monomerkonzentration stetig ab. Zum anderen erhöht sich die Ausbeute durch Verlängerung der Reaktionszeit bei unverändertem Molekulargewicht der Monomere. Dieses Verhalten hängt damit zusammen, dass während der Polymerisation rasch ein Polymer mit hoher Molmasse gebildet wird, dessen mittlerer Polymerisationsgrad sich während der Reaktion kaum ändert.

Die Steuerung der Polymergröße erfolgt über die Temperatur, wobei eine Temperaturerhöhung eine

Erhöhung der gebildeten Radikalkonzentration und somit eine Verringerung der Molmasse zur Folge hat. Zusätzlich steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur.

4.1.1 Copolymerisation

Ein Copolymer ist eine Kette aus mehreren Monomerarten. Die Copolymerisation wird eingesetzt, um eine Kombination gewünschter Eigenschaften von verschiedenen Monomeren zu erreichen, über die ein Homopolymer nicht verfügt. Bei der Herstellung von Copolymeren, das aus zwei Monomeren besteht (Bipolymer), existieren verschiedene Möglichkeiten der Kettenanordnungen, wie sie in Abbildung 4.1 aufgeführt sind.[74]

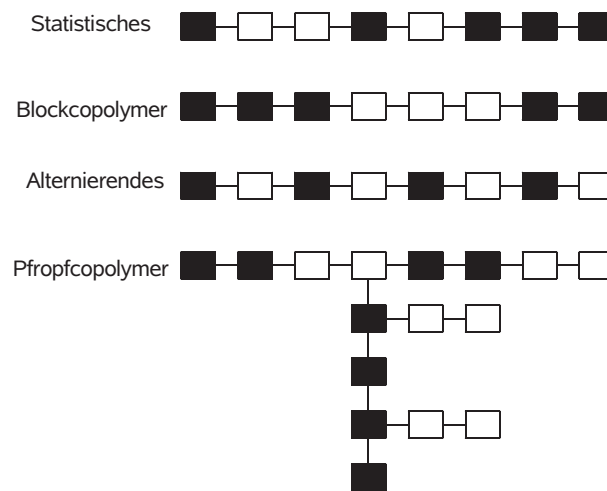
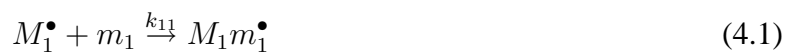


Abbildung 4.1: Mögliche Kettenanordnungen der Copolymere nach H. Saechting.[74]

Zur Beschreibung der Copolymerisation dient das *Terminal*-Modell. Dabei wird zwischen zwei Sorten wachsender Ketten, M_1 und M_2 , unterschieden, welche über unterschiedliche reaktive Kettenenden verfügen.[75]



Mit den oben dargestellten Reaktionen lässt sich die Addition des Monomers m_j an die Ketten M_i mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ij} darstellen. Daraus wird die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet.

$$-\frac{d[m_1]}{dt} = k_{11} \cdot [M_1^\bullet][m_1] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet][m_1] \quad (4.5)$$

$$-\frac{d[m_2]}{dt} = k_{12} \cdot [M_1^\bullet][m_2] + k_{22} \cdot [M_2^\bullet][m_2] \quad (4.6)$$

Um die Zusammensetzung eines Copolymers zu ermitteln, werden die sogenannten r-Parameter oder Copolymerisationsparameter, welche die Reaktivitätsverhältnisse aufführen, verwendet. Sie sind die Quotienten einer Kette bezüglich Homo- und Kreuzpolymerisation.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (4.7)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (4.8)$$

Die Copolymerisationsparameter drücken die Neigung der Monomere aus, sich an eine Kette anzulagern. Es können vier verschiedene Fälle unterschieden werden. Nimmt ein Copolymerisationsparameter einen Wert nahe unendlich an, so findet eine Homopolymerisation statt. Für die alternierende Copolymerisation müssen beide Parameter gleich Null sein. Der Anteil des jeweils eingebauten Monomers ist dabei unabhängig von seiner eingesetzten Konzentration. Der dritte Fall beschreibt die sogenannte ideale Copolymerisation, in der das Produkt der beiden Copolymerisationsparameter eins ergibt. Der Einbau des Monomers in die Kette erfolgt rein statistisch. Falls ein Copolymerisationsparameter deutlich größer ist, wird dieses bevorzugt in die Kette eingebaut. Die Bildung von Blockcopolymeren tritt auf, wenn beide Copolymerisationsparameter sehr hohe Werte annehmen.

Die Reaktivität eines Monomers und somit seine Copolymerisationsparameter können durch Substituenteneffekte beeinflusst werden. Dabei unterscheidet man zwischen Resonanz- und Polaritätseffekte. Es gilt hierbei, je stärker das gebildete Radikal resonanzstabilisiert wird, desto geringer ist seine Reaktivität. Durch die Verwendung von elektronenziehenden oder -schiebenden Substituenten können auch Polaritätseffekte die Reaktivität des Monomers beeinflussen. Eine schnellere Abschätzung der

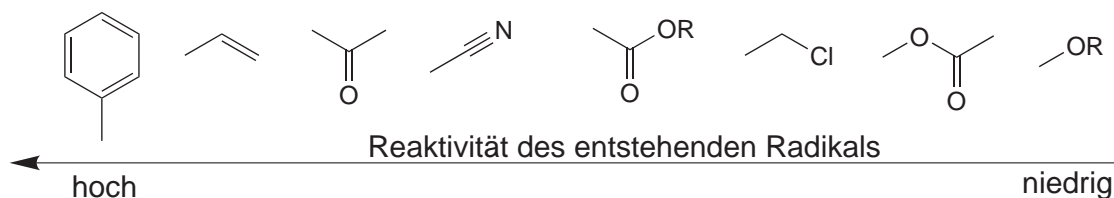


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Reaktivität vom Substituenten R. Abbildung nach [72].

zu erwartenden Copolymerabfolge für ein gegebenes Paar von Monomeren kann durch das von *T. Alfrey* und *C. Price* entwickelte Q-e-Schema getroffen werden.[76] Der Resonanzeffekt wird durch den Q-Wert und die Polarität durch den e-Wert definiert. Als Standardmonomer wurde willkürlich Styrol gewählt, dessen Q- und e-Werte wurden auf $Q = 1$ und $e = -0,8$ festgelegt. Alle anderen Q- und e-Werte wurden durch Copolymerisation des betreffenden Monomers mit Styrol ermittelt. Positive Q-Werte werden für Monomere mit einer hohen Resonanzstabilisierung erhalten. Elektronenreiche Monomere nehmen negative e-Werte und Moleküle mit einer elektronenarmen Doppelbindung, wie das Maleinsäureanhydrid, positive e-Werte an. Alternierende Copolymere können entstehen, wenn die Doppelbindung des einen Monomers elektronenreich und die Doppelbindung des Anderen elektronenarm ist.

4.2 Emulsionspolymerisation zur Darstellung organischer Trägermaterialien

Als organisches Trägermaterial wird in dieser Arbeit Polystyrol-Divinylbenzol verwendet, welches durch das *Ugelstad*-Verfahren, ein Zwei-Schritt-Quellverfahren, von der Firma *Metrohm AG* hergestellt wurde. Durch eine „soapless“ Emulsionspolymerisation wird der Saatlatex, bestehend aus Polystyrol, synthetisiert. Die entstandenen quellfähigen ca. $1\ \mu\text{m}$ großen Teilchen werden anschließend durch Zugabe einer hydrophilen Verdünnermischung, eines Monomers (Divinylbenzol, DVB), des Radikalstarters und des Lösungsmittels aufgequollen. Das Divinylbenzol dient als Quervernetzer, damit Partikel mit einer hohen mechanischen Stabilität erhalten werden. Beim zweiten Quellschritt erreichen die Teilchen die gewünschte Partikelgröße von 4 bis $5\ \mu\text{m}$ unter dem Zusatz von DVB und Toluol. Im letzten Schritt erfolgt dann die Polymerisation in Form einer Miniemulsion zum PS-DVB. Durch Einsatz des *Ugelstad*-Verfahrens, welches in der Abbildung 4.3 schematisch dargestellt ist, ist es möglich, sphärische, poröse Teilchen mit einer engen Größenverteilung bei guter Reproduzierbarkeit herzustellen.[77] Der Quervernetzungsgrad der in der vorliegenden Arbeit verwendeten PS-DVB-Träger betrug 55%, berechnet aus dem Massenanteil an eingesetztem Divinylbenzol. Abbildung 4.4 zeigt Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der in dieser Arbeit zur

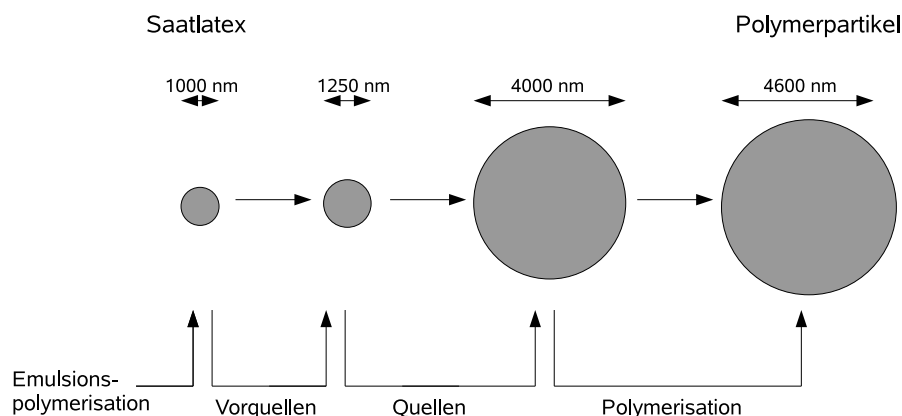


Abbildung 4.3: Herstellung des PS-DVB-Copolymers mit dem Zwei-Schritt-Quellverfahren nach *Ugelstad*. [77]

Synthese der Styrolcarbonsäure-Kationenaustauscher verwendeten PS-DVB-Charge. Diese wurden von *R. Penzel* durchgeführt. Die Charakterisierung dieses Trägers wurde von *K. Schabram* mittels nicht wässriger inverser Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) durchgeführt. Durch die Größenausschlusschromatographie werden Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht anhand ihrer Größe idealerweise durch eine Art Siebwirkung getrennt. Dabei besteht die stationäre Phase aus einem porösen Polymerharz, in dessen Poren die verwendeten Polymere abhängig von ihrer Größe hineindiffundieren können. Große Moleküle können in kleine Poren nicht eindringen und eluieren somit als erstes. Zur Trennung steht ihnen nur das *Zwischenkornvolumen* V_0 zur Verfügung. Kleinere Polymere können mit sinkendem Molekulargewicht in immer mehr

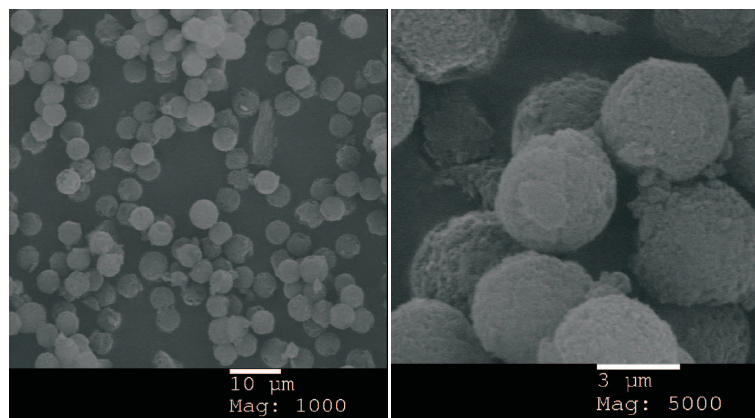


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen, durchgeführt von R. Penzel, des unbehandelten organischen Trägermaterials der PS-DVB-Charge P070709Zwk.

Poren hineindiffundieren und werden stärker retardiert. Die Elutionszeit der Analyten wird als *Elutionsvolumen* V_E angegeben. Es entspricht dem Produkt aus dem Fluss der mobilen Phase und der Retentionszeit der Analyten. Die mobile Phase, in diesem Fall Tetrahydrofuran, ist in der Lage, das gesamte Volumen der stationären Phase auszunutzen, dieses entspricht dem Volumen der *mobilen Phase* V_m . Dabei kann über das Elutionsvolumen eines Polymerstandards (Polystyrol) mit bekanntem Molekulargewicht das Porenvolumen des zu untersuchenden polymeren Trägermaterials, welches in einer Trennsäule (Säulendimension: 250 · 4 mm) vorlag, bestimmt werden.

$$V_E = V_0 + V_p K \quad (4.9)$$

Zur Auswertung der chromatographischen Daten wurde das Modell von I. Halász und K. Martin verwendet.[78] Sie ermittelten mit Hilfe der Elutionsvolumina von Polystyrolstandards den Porendurchmesser durch Vergleiche mit den durch klassische Methoden bestimmten Porendurchmesser-Verteilungskurven. Die Porendurchmesser ϕ_i definieren den kleinsten Durchmesser, in den ein Polymer mit einem Molekulargewicht M_i eindringen kann. Halász erhält folgenden Zusammenhang zwischen Ausschlusswert und Molekulargewicht.

$$M_w = 2,25\phi^{1,7} \text{ bzw. } \phi = 0,62M_w^{0,59} \quad (4.10)$$

Aus der Auftragung der Rückstandssumme in % gegen den Logarithmus des Porendurchmessers ergibt sich für Materialien mit monodispersen Poren ein linearer Zusammenhang. Nach Regression wird bei einer Rückstandssumme von 50% der mittleren Porendurchmesser ϕ_{50} bestimmt. In Abbildung 4.5 ist die Auftragung des logarithmierten Molekulargewichtes in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen für die PS-DVB-Charge P070709Zwk aufgetragen. Nach Ermittlung der Rückstandssumme R durch nachfolgende Gleichung wird daraus die Auftragung der Rückstandssumme in

% gegen den Porendurchmesser ermittelt.

$$R = 100 \cdot \frac{V_E - V_0}{V_P} \text{ mit } V_P = V_{e(M_w=\min)} - V_{e(M_w=\max)} \quad (4.11)$$

Der mittlere Porendurchmesser nimmt für diese Polymercharge einen Wert von 9,9 nm an. Das Porenvolumen beträgt 1,46 ml/g. Aus dem spezifischen Porenvolumen und dem mittleren Porendurch-

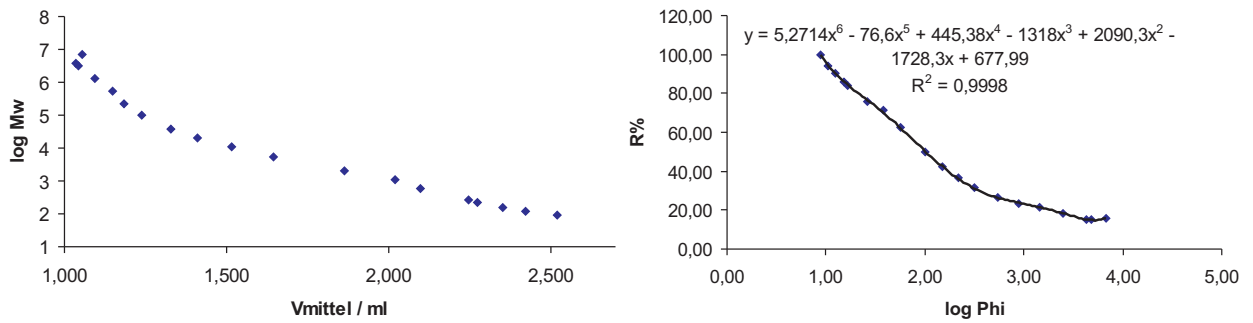


Abbildung 4.5: Charakterisierung des verwendeten Polystyrol-Divinylbenzols (Charge P070709Zwk) mittels inverser Größenausschlusschromatographie. Experimentelle Daten bestimmt von K. Schabram. Die Ausgleichsfunktion weist ein polynomisches Verhalten statt einem linearen Verhalten auf, da keine einheitliche Porengröße im Trägermaterial vorhanden ist.

messer kann die spezifische Oberfläche des Polymers S_S abgeschätzt werden. Sie beträgt für das untersuchte Copolymer 571 m²/g.

$$\frac{S_S}{\text{m}^2/\text{g}} = \frac{4000 \cdot V_{P,s}}{\phi_{50}} \quad (4.12)$$

Weiterhin ist es möglich, aus dem Zwischenkornvolumen und der Masse an stationärer Phase die Materialdichte ρ_{Par} und die skeletale Dichte ρ_{Skel} des Polymers zu berechnen.

$$\rho_{Par} = \frac{m_S}{V_S} = \frac{m_s}{V_C - V_0} = \frac{m_S}{V_C - (V_{E(\max)} - V_{app})} \quad (4.13)$$

$$\rho_{Skel} = \frac{m_S}{V_C - (V_{E(\max)} - V_{app}) - V_P} \quad (4.14)$$

Ein Vergleich der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zwischen dem in dieser Arbeit verwendeten anorganischen Trägermaterial, Silikalgel, und dem organischen Polymerharz, dem Polystyrol-Divinylbenzol, ist in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher mittels Oberflächenfunktionalisierung muss im Gegensatz zu polymerbeschichteten Kationenaustauschern gewährleisten, dass eine möglichst große Oberfläche auf dem Partikel zur Funktionalisierung zur Verfügung steht. Dies ist nötig, um eine ausreichende Kapazität des Ionenaustauschers zu erreichen. Aufgrund der unvollständigen Dissoziation der Austauscherguppe stehen wenige Carboxylate als Ionenaustauscherguppen zur Verfügung. M. A. Rey gab als Mindestgröße der Oberfläche für ein Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol-Copolymer 450 m²/g an, was für das in dieser Arbeit verwendete Copolymer der Fall ist.[61] Auch der Quervernetzungsgrad des eingesetzten Polymers

Tabelle 4.1: Vergleich der unterschiedlichen Materialien, die als Träger für die in dieser Arbeit synthetisierten Kationenaustauscher verwendet wurden. Die Daten des Kieselgels entstammen dem Analysenzertifikat des Herstellers.

| Trägermaterial | ϕ_{50} | V_p | S_S | ρ_{Par} | ρ_{Skel} |
|---------------------------|-------------|-----------|-----------------------|--------------|---------------|
| PS-DVB-Charge P070709ZwK | 9,9 nm | 1,46 ml/g | 571 m ² /g | 0,39 g/ml | 1,00 g/ml |
| Kieselgel Nucleosil 100-7 | 1,2 nm | 1,15 ml/g | 320 m ² /g | k. A. | k. A. |

hat einen Einfluss auf die Selektivität des erhaltenen Ionenaustauschers. Je größer dieser ist, desto stärker werden kleinere Ionen vom Harz bevorzugt, d. h. solvatisierte Analytionen mit einer höheren Ordnungszahl werden mit steigendem Quervernetzungsgrad bevorzugt retardiert.[38]

5 Darstellung polymerbeschichteter Ionenaustauscher

Eine häufig verwendete Methode zur Darstellung von schwach sauren Kationenaustauschern ist die Beschichtung eines Trägermaterials mit einem präfunktionellen Copolymer, das durch anschließende Quervernetzung auf dem Träger immobilisiert wird. Das Copolymer muss dabei die funktionellen Gruppen und ungesättigte Kohlenstoffbindungen enthalten, durch die eine Quervernetzung möglich ist. Die Synthese des Copolymers sollte gewährleisten, dass ein lineares Copolymer mit einer möglichst hohen Austauscherdichte erhalten wird. Zusätzlich darf vor der eigentlichen Beschichtung des Trägermaterials keine Quervernetzung des Polymers auftreten.

Die Beschichtung von Kieselgelen zur Darstellung von Kationenaustauschern wurde erstmals von *P. Kolla* und *G. Schomburg* publiziert.[79] Hierbei wurden Kationenaustauscher durch Beschichtung mit den beiden Copolymeren Polybutadienmaleinsäureanhydrid, PBDMA, und Polybutadiensulfonsäure hergestellt. Die Darstellung des schwach sauren Kationenaustauschers mit PBDMA lieferte die ersten Ionenaustauschermaterialien, die eine simultane Analyse von mono- und divalenten Kationen in angemessenen Analysenzeiten ermöglichen. In dem von *P. Kolla* beschriebenen Herstellungsverfahren wird allerdings das PBDMA kommerziell erworben und der Einfluss der Syntheseparameter der Copolymerisation nicht untersucht.

Der publizierte Syntheseweg des PBDMA bzw. der Syntheseweg zur Darstellung von Dien-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren durch *W. J. Bailey* ist jedoch nicht zur reproduzierbaren Synthese dieses Moleküls geeignet.[80] Die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Copolymerchargen, erzielt aufgrund der schlecht zu steuernden Synthesebedingungen, führen letztendlich auch zu Ionenaustauschern mit schwankenden Trennleistungen, was wiederum eine Anpassung der chromatographischen Bedingungen und des Beschichtungsschrittes erfordert, um gleichbleibende Effizienzen zu erzielen. In Abbildung 5.1 ist ein Kationenaustauschermaterial dargestellt, dessen Copolymer nach der Literaturvorschrift von *Bailey* synthetisiert wird.

Deswegen besteht in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, den Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die Eigenschaften des Copolymers und der daraus resultierenden Ionenaustauschermaterialien zu untersuchen. Zusätzlich sollen die geeigneten Syntheseparameter für die Darstellung eines Kationenaustauschers, der eine ausreichende Auflösung von Natrium und Ammonium einhergehend mit einer möglichst geringen Retentionszeit der zweiwertigen Kationen ermöglicht, bestimmt werden. Erste Optimierungen der Copolymersynthese wurden bereits in meiner Diplomarbeit erreicht, welche im Abschnitt 5.1.1 auf Seite 53 kurz erläutert werden.[81]

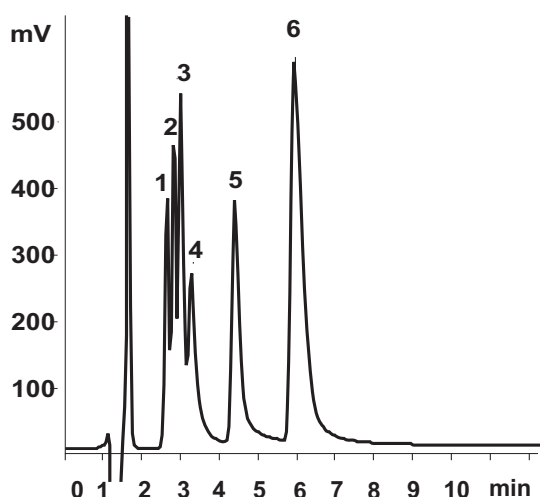


Abbildung 5.1: Kationentrennung an einem PBDMA-Austauscher, dessen Copolymer nach einer Literaturvorschrift von *W. J. Bailey* in meiner Diplomarbeit synthetisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 4 · 150 mm, Probenschleife: 20 μ l, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 4 mmol/l Weinsäure, 0,75 mmol/l Dipikolinsäure, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentrationen: 1 mg/l Li-1, 5 mg/l Na-2 und NH_4 -3, 10 mg/l K-4 Mg-6 und Ca-5.

5.1 Synthese des Polybutadienmaleinsäureanhydrids

Polybutadienmaleinsäureanhydrid wird durch radikalische Copolymerisation von 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid, wie in Abbildung 5.2 gezeigt ist, dargestellt. Dabei wird als Radikalstarter Didecanoylperoxid verwendet, welches bei einer Reaktionstemperatur von 333 K eine Halbwertszeit von 15,2 Stunden besitzt.[82] Butadien und Maleinsäureanhydrid können streng alternierende

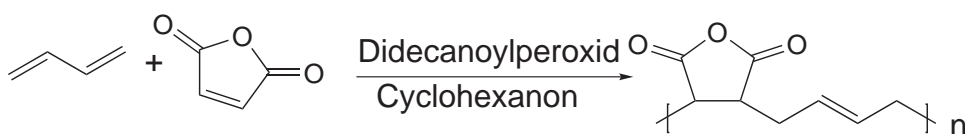


Abbildung 5.2: Synthese des Präpolymers Polybutadienmaleinsäureanhydrid aus 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid.

Copolymere bilden, wie es aus dem Q-e-Schema von *Alfrey* und *Price* ersichtlich wird.[76] Das Maleinsäureanhydrid geht aufgrund der elektronenziehenden Carboxylgruppen keine Homopolymerisation mit sich selbst ein. Die Resonanzstabilisierung beider entstehender Radikale nimmt positive Werte an ($Q_{\text{Butadien}} = 2,39$ und $Q_{\text{MSA}} = 0,2$), was eine Polymerisation erst möglich macht. Aus der gegensinnigen Polarisierbarkeit ($e_{\text{Butadien}} = -1,05$ und $e_{\text{MSA}} = 2,25$) mit dem elektronenziehenden Effekt des Anhydrids und dem +I-Effekt des Butadiens folgt eine alternierende Copolymerisation.

5.1.1 Stand nach der Diplomarbeit

Erste Versuche zur Synthese des Polybutadienmaleinsäureanhydrids nach der Literaturvorschrift von *W. Bailey* zeigen, dass mit der vorgeschlagenen Ansatzgröße und dem Versuchsaufbau, in Abbildung 5.3 dargestellt, aus der hochviskosen Reaktionslösung nur schlechtlösliche Copolymere isoliert werden können. Ursachen sind zum einen die geringe Lösungsmittelmenge und die daraus resultierende schlechte Durchmischung der Reaktionslösung. Zum anderen spielt die sehr ungenaue Dosierung des Butadiens eine Rolle, die zur Homopolymerisation dieses Monomers führen kann. Ein weiterer Nachteil besteht in der Handhabung des Butadiens, welches ab 271 K im gasförmigen Zustand vorliegt und durch den gewählten Aufbau nicht quantitativ zugegeben werden konnte.

Erste Optimierungen bestehen daher in Veränderungen des Reaktoraufbaus sowie einer Anpassung der eingesetzten Lösungsmittel- und Eduktverhältnisse. Die Programmierung eines Liquinos zur vollautomatisierten Butadien-Zugabe ist in Kapitel 10 aufgeführt. Der neue Versuchsaufbau ermöglicht eine bessere Steuerung der Reaktionstemperatur (Reaktionstemperatur ± 3 K) und somit der erhaltenen Molmasse der Copolymere und eine automatisierte Zugabe des Butadiens mit digitaler Überwachung der Reaktionstemperatur. Die Kontrolle der exothermen Reaktion wurde damit erleichtert. Es wurde ein Kationenaustauscher mit einer verbesserten Trenneffizienz aufgrund der besseren Löslichkeit des Copolymers und der damit verbundenen optimierten Beschichtung des Silicagels erhalten. Bei verkürzter Analysenzeit wird eine bessere Auflösung des kritischen Kationenpaars Natrium und Ammonium erreicht.

Anschließend werden einzelne Reaktionsparameter und ihr Einfluss auf das Copolymer untersucht. Variationen der Standardreaktionstemperatur von 333 K im Bereich von 323 K bis 343 K ergeben eine für radikalische Polymerisationen zu erwartende Abhängigkeit:

Mit steigender Reaktionstemperatur können Copolymere mit kleinerem Molekulargewicht und einer besseren Löslichkeit erhalten werden. Dies zeigt sich auch in den bisher besten Trenneigenschaften des daraus synthetisierten Kationenaustauschers. Dieser Austauscher wird in den nachfolgenden Kapiteln zu Vergleichen mit den in dieser Arbeit dargestellten Ionenaustauscher verwendet.

Ein ähnlicher Einfluss wie die Reaktionstemperatur wird bei Variation der eingesetzten Radikalstarterkonzentration erwartet. Durch Erhöhung der Radikalstarterkonzentration sollen mehr Polymerisationen gestartet werden, was ebenfalls in einem Copolymer mit kleiner Molmasse resultieren würde. Allerdings wird nach Trocknung dieser PBDMA-Charge eine Quervernetzung festgestellt, die eventuell während der Aufarbeitung durch noch vorhandenen Radikalstarter stattgefunden hat. Die Verringerung der Radikalstarterkonzentration erbringt erwartungsgemäß Copolymere mit einem hohen Molekulargewicht. Jedoch kann nur eine geringe Menge an Copolymer isoliert werden, so dass in den folgenden Versuchen keine Variation des Radikalstarters mehr durchgeführt wird.

Als letzter Parameter wird die Nachreaktionszeit des Copolymers untersucht. Unter Standardbedingungen wird die Reaktionslösung nach vollständiger Zugabe des 1,3-Butadiens noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt. Durch schrittweise Verlängerung der Nachreaktionszeit von 30 Minuten bis zu 3 Stunden kann dieser Einfluss untersucht werden. Dabei zeigt sich, dass durch eine längere

Reaktionsdauer bessere Ausbeuten und Copolymere mit einer kleineren Polydispersität erhalten werden.

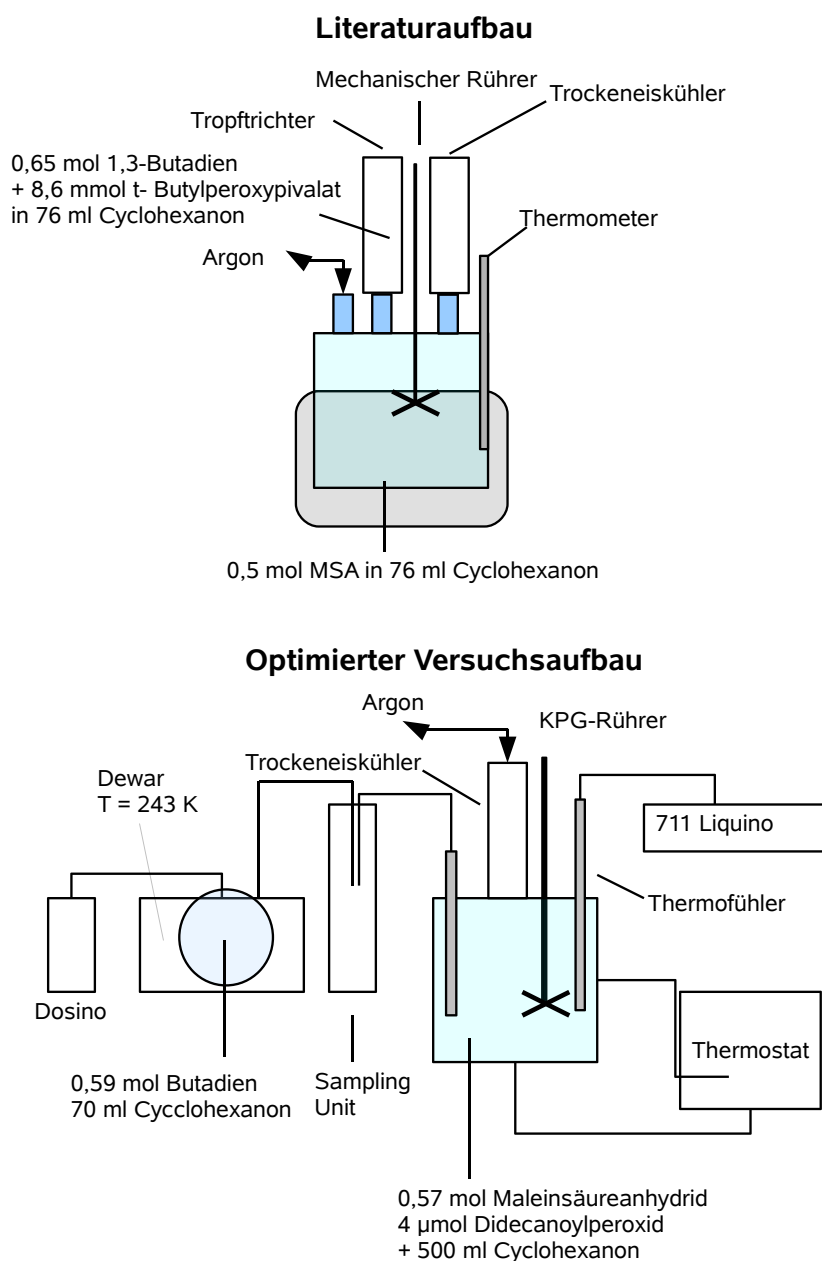


Abbildung 5.3: Vergleich der schematischen Aufbauten nach der von *W. J. Bailey* vorgeschlagenen Versuchsdurchführung (obere Darstellung) und anhand der optimierten Durchführung (untere Darstellung).

5.1.2 Weiterführende Untersuchungen der Copolymersynthese

Nachdem in der Diplomarbeit insbesondere die Syntheseparameter variiert wurden, die einen Einfluss auf die Molmasse des PBDMA haben, werden in der vorliegenden Arbeit Syntheseparameter verändert, welche die Kettenanordnung des Copolymers und somit die Kapazität des Kationenaustauschers beeinflussen sollten.

Für einen schwach sauren Kationenaustauscher ist ein ideal alternierendes Copolymer wünschenswert, da mit der streng alternierenden Abfolge von Butadien und Maleinsäureanhydrid die höchste Anzahl an funktionellen Gruppen und damit die höchste Austauscherkapazität möglich ist. Deswegen ist es von Interesse, den Einfluss verschiedener Eduktverhältnisse von Maleinsäureanhydrid und 1,3-Butadien zu untersuchen. Es werden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Konzentrationsverhältnisse untersucht. Die mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) bestimmten Molmassen der erhaltenen

Tabelle 5.1: Eduktverhältnisse von 1,3-Butadien und MSA zur Synthese des PBDMA.

| Maleinsäureanhydrid | 1,3-Butadien | Molekulargewicht |
|---------------------|--------------|------------------|
| 1,0 eq | 0,8 eq | 43.000 g/mol |
| 1,0 eq | 1,0 eq | 49.000 g/mol |
| 1,0 eq | 1,1 eq | 67.000 g/mol |

Copolymere zeigen, dass bei einem Überschuss an Butadien sehr große Copolymere (66.000 g/mol)¹ und bei einem Überschuss an Maleinsäureanhydrid kleinere Copolymere (43.000 g/mol) entstehen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Reaktion mit einem Überschuss an Butadien in einer stärker konzentrierten Lösung (Faktor 1,2) durchgeführt wird, was aufgrund des Geleffektes eine zusätzliche Erhöhung des Molekulargewichtes hervorgerufen hat. Die Erhöhung der Molmasse kann durch eine teilweise Homopolymerisation des Butadiens zustande kommen. Diese Vermutung wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie der Copolymere bestätigt. Bei identischer Konzentration von Maleinsäureanhydrid zu Butadien wird auch ein 1/1-Verhältnis zwischen den Signalintensitäten der Doppelbindungsprotonen und der α -ständigen Protonen zum Carbonyl-Kohlenstoff beobachtet, s. Abbildung 5.4, wohingegen bei einem Überschuss von Butadien ein 5/1-Verhältnis zwischen diesen Signalen ermittelt wird und zusätzliche Signale im Bereich der ungesättigten CH-Bindungen auftreten, was für ein Homopolymer aus Butadien spricht.

Als zusätzlicher Syntheseparameter wird eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur untersucht, die bereits in der Diplomarbeit einen entscheidenden Einfluss auf die erhaltenen Trenneffizienzen des resultierenden Kationenaustauschers zeigte. Zunächst wird eine Copolymerisation bei 353 K durchgeführt, diese ergibt das Copolymer „ARD01“. Das Produkt weist das kleinste Molekulargewicht (26.000 g/mol) aller hergestellten Polymere auf, die bei verschiedenen Reaktionstemperaturen synthetisiert werden (323 K - 353 K) (vgl. Abbildung 5.5). Der polynomische Zusammenhang zwischen

¹ Alle Molekulargewichtsangaben wurden mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt und geben das Intensitätsmaximum des Polymersignals wieder.

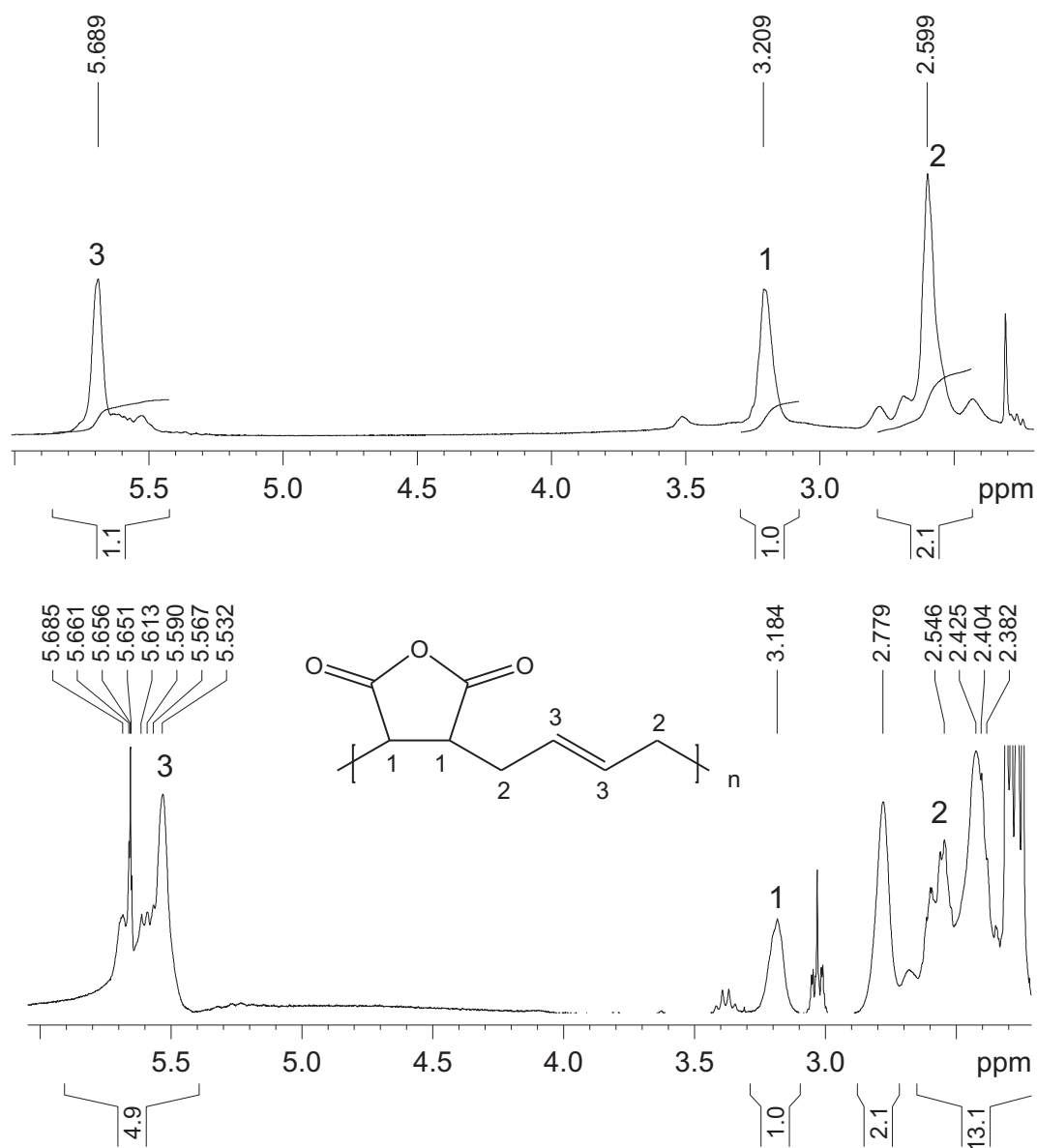


Abbildung 5.4: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von einem PBDMA-Copolymer (oben), das mit einem 1/1-Verhältnis von Butadien zu MSA synthetisiert wurde, und einem PBDMA-Copolymer (unten), dessen Synthese mit einem Überschuss an Butadien hergestellt wurde. Messbedingungen: 300 MHz, d_6 -Aceton.

dem Molekulargewicht und der gewählten Reaktionstemperatur lässt sich mit der temperaturabhängigen Zerfallsgeschwindigkeit des Radikalstarters erklären. Das Molekulargewicht ist proportional

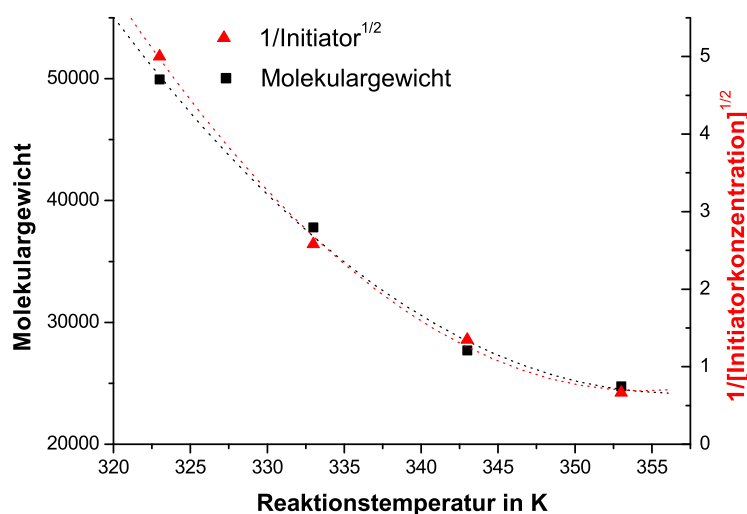


Abbildung 5.5: Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Reaktionstemperatur bei der Synthese von Polybutadienmaleinsäureanhydrid.

zur eingesetzten Monomerkonzentration und antiproportional zur Wurzel der eingesetzten Initiatorkonzentration, wie aus nachfolgender Gleichung hervorgeht.[72]

$$M = \frac{b[Monomer]}{\sqrt{Initiator}} \quad (5.1)$$

Für die gewählten Versuchsbedingungen wird bei Erhöhung der Reaktionstemperatur die Monomerkonzentration konstant gehalten, so dass das Molekulargewicht nur noch von der in Lösung existierenden Initiatorkonzentration abhängt. Die Konzentration an freien Radikalen in der Reaktionslösung wird über die Halbwertszeit des Peroxids bei der jeweiligen Temperatur mit Hilfe der literaturbekannten Daten der Aktivierungsenergie E_A von 130,48 kJ/mol und dem Stoßfaktor A von $3,64 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ berechnet, wie sie in Tabelle 5.2 aufgeführt sind.[82] Anhand des proportionalen Zusammenhangs

Tabelle 5.2: Halbwertszeiten des Didecanoylperoxides bei den gewählten Copolymerisationstemperaturen.

| Temperatur/K | $t_{1/2}/\text{h}$ | Freie Radikale/% nach 1 h Reaktionszeit | Initiator/mmol |
|--------------|--------------------|---|----------------|
| 323 | 65,3 | 0,8 | 0,04 |
| 333 | 15,2 | 3,3 | 0,15 |
| 343 | 4,1 | 12,2 | 0,55 |
| 353 | 1,0 | 50,0 | 2,25 |

zwischen Reaktionstemperatur und Wurzel der freien Initiatorkonzentration ist es jetzt möglich, gezielt Copolymere mit einer definierten Molmasse zu synthetisieren. Zusätzlich wird ersichtlich, dass durch eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur keine deutliche Verringerung des Molekulargewichtes möglich ist.

Durch eine Verlängerung der Nachreaktionszeit nach Beendigung der Butadiendosierung kann eine Minimierung der Polydispersität erreicht werden. Mit diesem Ziel wird eine Synthese des Copolymers bei einer Temperatur von 343 K und 3 Stunden Nachreaktionszeit durchgeführt. Allerdings konnte dabei auch eine leichte Erhöhung der Molmasse von 28.000 g/mol, bestimmt an einem Copolymer, welches bei 343 K und einer Stunde Nachreaktionszeit in meiner Diplomarbeit dargestellt wurde, auf 30.000 g/mol („ARD02“) beobachtet werden.

Insgesamt zeigt sich als optimale Reaktionsparameter eine Temperatur von 353 K bei einem 1/0,75-Verhältnis von Maleinsäureanhydrid zu 1,3-Butadien mit einer Nachreaktionszeit von einer Stunde, um ein Copolymer mit hoher Austauscherdichte, kleinem Molekulargewicht und möglichst alternierender Kettenanordnung zu erhalten. Weiterhin ist die Konzentration der Reaktionslösung (550 mmol Maleinsäureanhydrid in insgesamt 570 ml Cyclohexanon) möglichst gering zu halten, um einen geeigneten Wärmeabtransport der exothermen Reaktion zu gewährleisten und durch die so erzielte Temperaturkonstanz das angestrebte Molekulargewicht besser zu steuern.

5.2 Darstellung von Ionenaustauschern durch Coating des Trägermaterials

Das Beschichten des Trägers mit dem Copolymer wird von der Firma *Metrohm AG* durchgeführt. Die Herstellung des eigentlichen Ionenaustauschers erfolgt dabei durch eine Quervernetzung des dargestellten Copolymers aufgrund der noch vorhandenen C-C-Doppelbindung, wie in Abbildung 5.6 dargestellt. Durch die radikalisch initiierte Quervernetzung der verschiedenen Copolymerketten untereinander wird das Copolymer unlöslich und legt sich als Film um das Trägerteilchen. Es werden keine funktionellen Gruppen wie Vinylgruppen oder Alkohole benötigt, um eine Funktionalisierung zu gewährleisten, so dass die Trenneigenschaften des Austauschers prinzipiell nur durch den erhaltenen Copolymerfilm bestimmt werden. Allerdings enthält das Silicagel, wie in Kapitel 3 schon erwähnt, Silanolgruppen, die aufgrund ihrer Acidität zum Ionenaustausch beitragen können und durch ihre Polarität die sekundären Wechselwirkungen zwischen Kieselgel und Copolymer beeinflussen. Um Einflüsse des Trägers oder der Syntheseparameter des Coatingprozesses auf die beobachteten

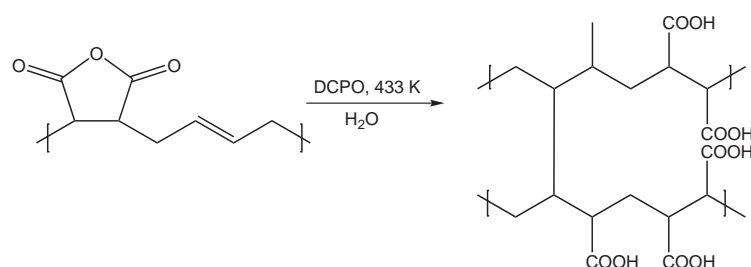


Abbildung 5.6: Quervernetzung des PBDMA bei der Beschichtung des Trägermaterials. (DCPO = Dicumylperoxid).

Trenneigenschaften des Kationenaustauschers zu vermeiden, werden die Synthesebedingungen weitgehend identisch gehalten und gleiche Chargen des Trägermaterials verwendet.

Im ersten Schritt erfolgt eine Trocknung des Silicagels, um einen gleichmäßigen Wassergehalt zu gewährleisten. Anschließend wird eine Suspension von PBDMA in Aceton mit Kieselgel hergestellt. Durch Zugabe von Dicumylperoxid wird eine Quervernetzung der Copolymerketten erreicht, was einen Film um das einzelne Trägerteilchen erzeugt. Durch Waschen des erhaltenen Austauschermaterials wird das Maleinsäureanhydrid vollständig zur Maleinsäure hydrolisiert, vgl. Abbildung 5.7.

5.3 Chromatographische Eigenschaften

Der Einfluss der Copolymereigenschaften auf die Trennleistungen des erhaltenen Ionenaustauschers soll in diesem Kapitel erläutert werden. Da der Belegungsschritt des Silicagels weitgehend konstant gehalten wird, soll dieser keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Kationenaustauscher ausüben.

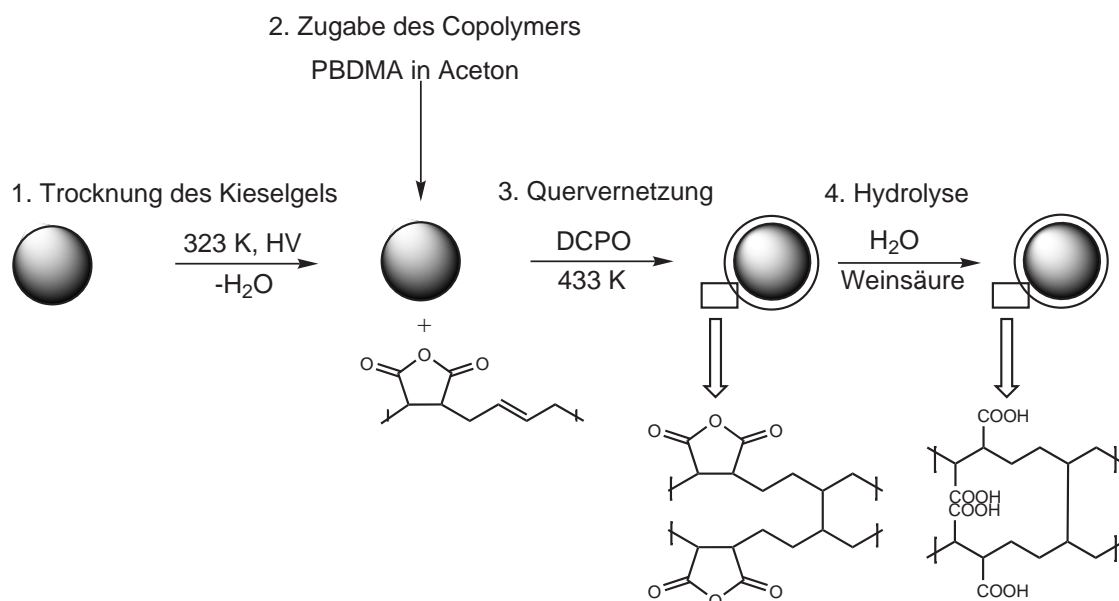


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Coatingprozesses zur Darstellung von schwach sauren Kationenaustauschern auf Kieselgelbasis.

Zusätzlich wird ein Vergleich mit einem Ionenaustauscher, der in der Diplomarbeit von A. Rieß hergestellt wurde und der über die bisher besten Trenneigenschaften verfügte, gezogen.

Mit steigender Kapazität nimmt der Retentionszeitunterschied zwischen Kalium und Magnesium zu, wie es auch in den gezeigten Chromatogrammen der Abbildungen 5.8, 5.10 und 5.11 zu beobachten ist. Dies ist mit dem Selektivitätsunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen zu erklären. Bei den dargestellten Chromatogrammen wird 2 mmol/l HNO₃ als Eluent verwendet, um einen Vergleich mit strukturell unterschiedlichen Kationenaustauschern, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden, treffen zu können. Durch den Einsatz der verdünnten Mineralsäure ergibt sich eine große Differenz der Retentionszeiten von mono- und divalenten Ionen. Bei Verwendung eines komplexierenden Eluenten wie Dipikolinsäure ist es möglich, eine Selektivitätsumkehr von Magnesium und Calcium zu erreichen. Dabei eluiert Calcium vor Magnesium. Die Retentionszeit von Magnesium stellt somit den limitierenden Faktor für die Analysenzeiten von Alkali- und Erdalkalimetallionen dar.² Für alle hier abgebildeten Kationenaustauschermaterialien wird eine Trennung von Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium mit Retentionszeiten für Magnesium kleiner gleich 20 Minuten erreicht. Allerdings geht mit kürzeren Retentionszeiten der Erdalkalimetallionen aufgrund der kleineren Austauscherkapazität auch eine schlechtere Auflösung der einwertigen Kationen einher. Besonders für das Analytpaar Natrium und Ammonium ist eine für die quantitative Analyse benötigte hohe Auflösung von 2,5 aufgrund der sehr ähnlichen Selektivität schwer zu erreichen. Diese Selektivität ist jedoch für quantitative Analysen mit einer hohen Konzentration an Natrium nötig. Ein Vergleich der erhaltenen Austauscherkapazitäten ist bei identischem Trägermaterial durch Bestimmung des Sauerstoffgehaltes möglich. Allerdings erbringt die Elementaranalyse im Vergleich zu

²Für die vereinfachte Darstellung wurden jeweils die Elementsymbole für die eingesetzten Ionen verwendet. Die positive Ladung der Kationen wurde nicht aufgeführt.

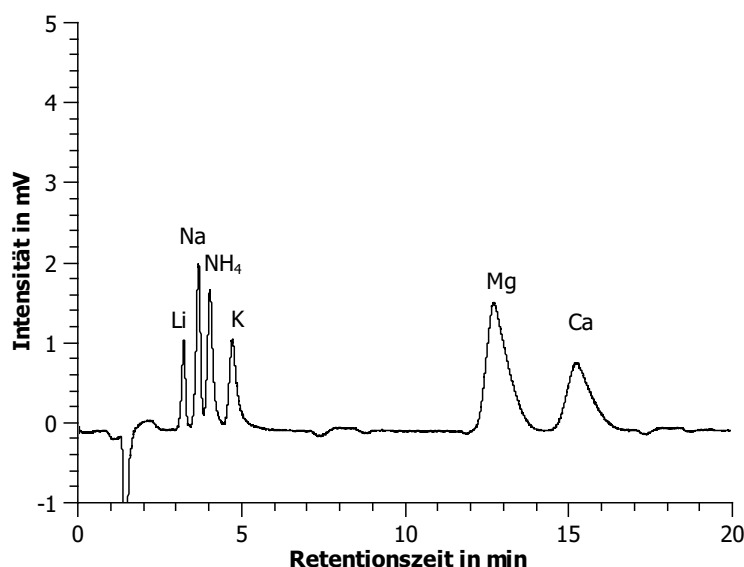


Abbildung 5.8: Chromatogramm eines Ionenaustauschers, der durch Beschichten von Copolymer „AR05“ an Kieselgel hergestellt wurde. Säulendimension 4 · 150 mm, Eluent: 2 mmol/l HNO₃, Proben-schleife: 5 μ l, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na, 5 mg/l NH₄, 10 mg/l K, 10 mg/l Mg und 10 mg/l Ca, Fluss: 1 ml/min.

den Retentionsfaktoren widersprüchliche Ergebnisse, vgl. Abbildungen 5.9. Wird aus dem Sauerstoffgehalt die Austauscherkapazität ermittelt, so ergibt sich nach Subtraktion des Sauerstoffgehaltes der verwendeten Kieselgelcharge eine Austauscherkapazität für den Kationenaustauscher „ARD01“ von 3,3 meq/g und für „ARD02“ von 2,7 meq/g. Dynamische Kapazitätsbestimmungen, welche in nachfolgenden Kapiteln näher erläutert werden, wurden von *M. Raskop* durchgeführt und ergeben eine Kalium-Durchbruchskapazität von 9 μ eq/cm⁻³. Dabei ist zu beachten, dass mit der gewählten Methode nur die Ionenaustauschergruppen im Säuern, also unter Bedingungen, wie sie für die Kationenchromatographie üblich sind, und keine der ansonsten üblichen Säure-Base-Reaktionen zur Bestimmung der Kapazität angewendet werden. Mit letzteren würden deutlich höhere Gehälter an Austauschergruppen ermittelt. Trotzdem ist dieser Wert im Vergleich zu anderen kommerziellen Kationenaustauschern um ein Drittel niedriger. Aufgrund der Kationenaustauscherstruktur, des doppelten Coatingprozesses mit dem Polymerfilm um das Trägerteilchen, erfolgt der Ionenaustausch nur im Polymerfilm, was einen sehr schnellen Massentransfer ähnlich einem agglomerierten Austauscher zur Folge hat. Dadurch wird eine hohe Trenneffizienz erreicht, die eine ausreichende Selektivität für eine Kationengruppe bei gleichzeitig geringer Austauscherkapazität ermöglicht. Trotz des großen Kapazitätsunterschiedes zwischen den Kationenaustauschern „ARD01“ und „ARD02“ zeigen die Ionenaustauscher eine ähnliche Auflösung zwischen Natrium und Ammonium (Abbildung 5.14), die bei der gewählten Analytkonzentration (1 mg/l) deutlich über 2,5 liegt.

Die Anzahl der Böden pro Meter ist, wie für Kationenaustauscher auf Silicagelbasis zu erwarten, insbesondere für die Alkalimetallionen auf den Materialien mit mehr Austauscherkapazität sehr hoch, s. Abbildung 5.12. Dabei werden auch für die Erdalkalimetallionen Bodenzahlen um 20.000 pro Meter erzielt. Der Kationenaustauscher mit der geringsten Kapazität erreicht dagegen geringere Boden-

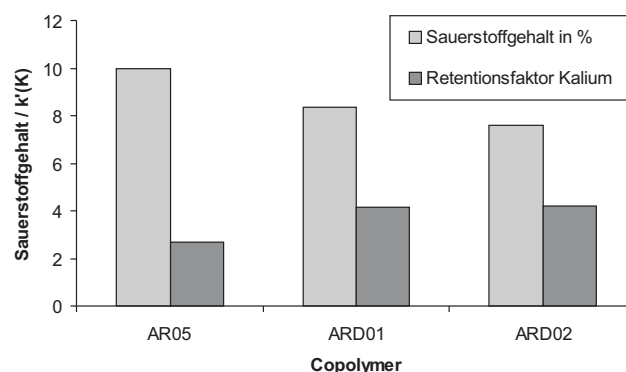


Abbildung 5.9: Ermittlung der Austauscherkapazität von den synthetisierten Kationenaustauschern mittels Elementaranalyse und über den Retentionsfaktor von Kalium.

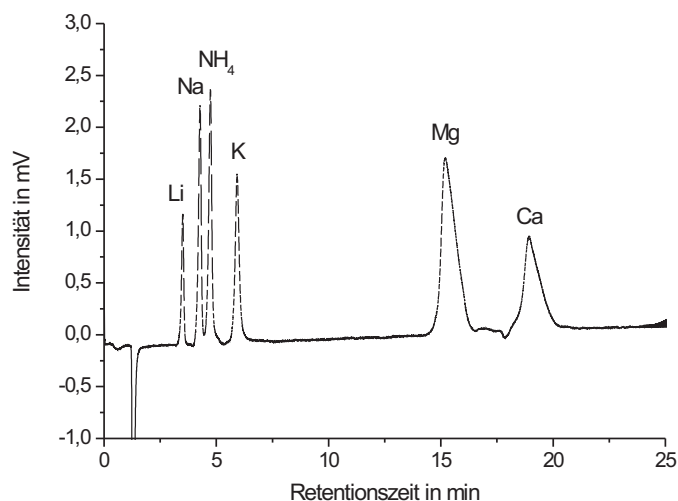


Abbildung 5.10: Chromatogramm eines Ionenaustauschers, der durch Beschichten des Copolymers „ARD01“ an Kieselgel hergestellt wird. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension $4 \cdot 150$ mm, Probenschleife: $5 \mu\text{l}$, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH_4 , 10 mg/l K, Mg und Ca.

zahlen.

Die Signalformen von Ammonium- und Kaliumionen zeigen für den Austauscher „ARD01“ die besten Signalsymmetrien, während die beiden anderen Austauscher ein Tailing von Ammonium und Kalium aufweisen. Für alle Austauschermaterialien wird ein Tailing der Erdalkalimetallionen beobachtet, was wahrscheinlich nicht an Aufbau und Molmasse des Copolymers liegt sondern durch Überladungseffekte verursacht wird, s. Abbildung 5.13. Für den Ionenaustauscher, welcher mit

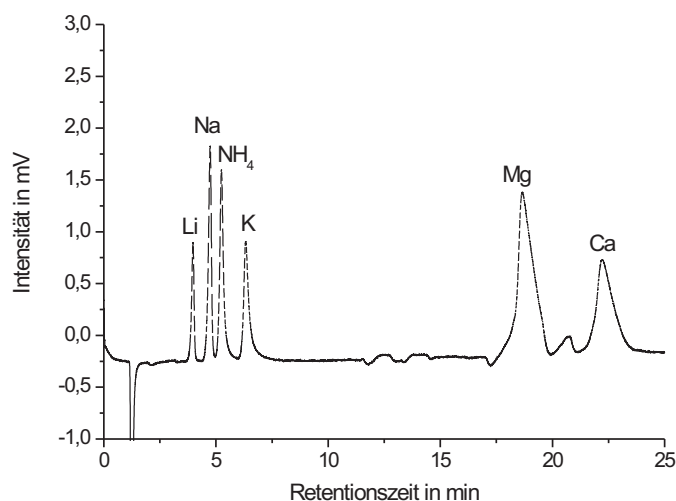


Abbildung 5.11: Chromatogramm eines Ionenaustauschers, der durch Beschichten des Copolymers „ARD02“ an Kieselgel hergestellt wird. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 4 · 150 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH₄, 10 mg/l K, Mg und Ca.

dem Copolymer ARD01 mit dem kleinsten Molekulargewicht funktionalisiert wird, erhält man den effizientesten Kationenaustauscher. Die erhaltene ionenchromatographische Trennung ist in Abbildung 5.10 aufgeführt. Innerhalb von 20 Minuten wird die Trennung aller Kationen auch ohne den Eluentzusatz eines Komplexbildners erreicht. Dabei konnten die gewünschten Auflösungen der monovalenten Kationen und die geforderten Bodenzahlen für die Erdalkalimetallionen erreicht werden.

5.4 Betrachtungen zum Retentionsmechanismus des PBDMA-Kationenaustauschers

Die simultane Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen in akzeptablen Analysenzeiten und mit der benötigten Auflösung der monovalenten Kationen gelingt erst durch die Entwicklung des in diesem Kapitel beschriebenen Kationenaustauschermaterials. Die zuvor verwendeten stark sauren Kationenaustauschermaterialien, die über Sulfonsäuren als funktionelle Gruppen verfügen, können die oben beschriebenen Anforderungen aufgrund der zu großen Selektivitätsunterschiede zwischen

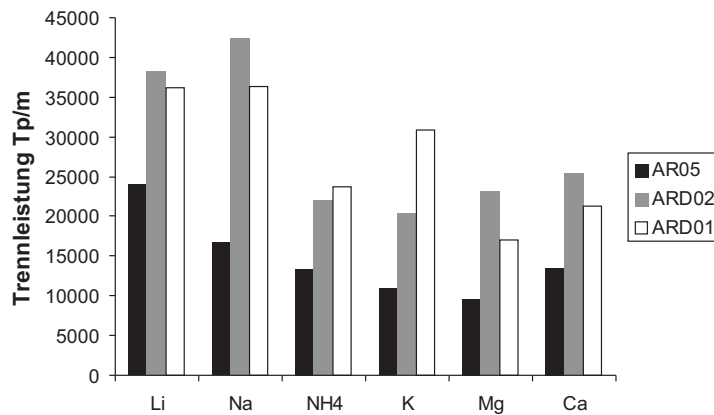


Abbildung 5.12: Vergleich der Trennleistungsdaten von Alkali- und Erdalkalimetallionen auf gecoateten Kieselgelaustauschern nach Funktionalisierung mit verschiedenen Copolymeren. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 4 · 150 mm, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH₄, 10 mg/l K, Mg und Ca.

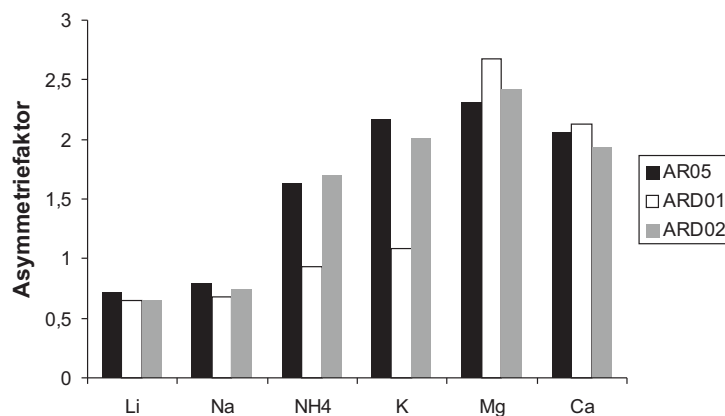


Abbildung 5.13: Vergleich der Asymmetriefaktoren von Alkali- und Erdalkalimetallionen auf gecoateten Kieselgelaustauschern nach Funktionalisierung mit verschiedenen Copolymeren. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 4 · 150 mm, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH₄, 10 mg/l K, Mg und Ca.

ein- und zweiwertigen Kationen nicht erfüllen. Auch Monocarbonsäuren werden bisher nicht erfolgreich für die Analyse dieser Ionen eingesetzt, da eine ausreichende Auflösung der Alkalimetallionen bei gleichzeitiger Elution der Erdalkalimetallionen nicht möglich ist.

Der Grund für die erfolgreiche Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen mit Hilfe eines PBDMA-Austauschers ist in der Struktur der Austauschergruppen und in dem Aufbau des Ionenaustauschers begründet.

Zunächst soll auf die strukturellen und die daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften eingegangen werden.

Dicarbonsäuren mit einem Abstand von zwei Kohlenstoffatomen sind im Falle des ersten Säureprotons stärker sauer im Vergleich zu Monocarbonsäuren. Somit sind trotz der Verwendung eines sauren Eluenten mehr Austauscherfunktionen für den Ionenaustausch zugänglich. Die pK_S -Werte des Copolymers wurden erstmals von *P. Kolla* potentiometrisch bestimmt.[79] Bei einer Titration im wässrig-methanolischem Milieu, wobei Methanol aufgrund von Löslichkeitsproblemen eingesetzt wurde, ergab sich für die acidere Carbonsäure ein Wert von 3,4 und für die zweite Carboxylgruppe ein Wert von 7,0. Allerdings ist der pK_S -Wert für die vorliegende Arbeit in rein wässrigem Milieu interessant, da durch Veränderung des Lösungsmittels kein direkter Vergleich zu anderen Carbonsäuren möglich ist und für die ionenchromatographische Trennung mit 100% wässrigen Eluenten gearbeitet wird. Durch die Zugabe von Methanol nimmt die Polarität des Lösungsmittels im Vergleich zu reinem Wasser ab, was die Abspaltung eines Protons in der Lösung hemmt. So ist es wahrscheinlich, dass die Ermittlung der Säurekonstanten von *P. Kolla* zu hohe pK_S -Werte lieferte.

Deswegen werden in der vorliegenden Arbeit erneut die pK_S -Werte bestimmt. Dazu wurde das Copolymer potentiometrisch in einem Gemisch aus Aceton und Wasser (3:1) gelöst und der pK_S -Wert bei 298 K unter den in Kapitel 8 beschriebenen Bedingungen bestimmt. Die anschließende Umwandlung in die pK_S -Werte im wässrigen Milieu ergab 3,0 und 4,9 für die beiden Carboxylgruppen.

Ein weiterer Einfluss auf die Acidität der Austauscherfunktionen kann durch das verwendete Trägermaterial verursacht werden. Wie schon erwähnt, verfügt Kieselgel über acide Silanolgruppen, welche einen pK_S -Wert von 7,1 besitzen.[39] Die potentiometrische Titration der in dieser Arbeit verwendeten Kieselgelcharge zeigt (vgl. Abbildung 5.15), dass die vorhandenen Silanolgruppen auch einen Beitrag zur Acidität des Trägermaterials leisten. Die Fähigkeit des Trägermaterials, Kationen zu retardieren, wird mittels einer ionenchromatographischen Messung unter Verwendung von 1 mmol/l Salpetersäure untersucht. Das resultierende Chromatogramm ist in Abbildung 5.16 gezeigt.

Prinzipiell kann bei Erhöhung der Eluentkonzentration und Verwendung eines monovalenten Eluentions eine Änderung der Elutionsreihenfolge von ein- und zweiwertigen Kationen auftreten.[36] Die Selektivitätsumkehr kann auch bei denen durch Polymerbeschichtung hergestellten Ionenaustauscher mit ausreichend hoher Eluentkonzentration erzielt werden. Mit ihr geht allerdings ein Verlust der Auflösungen der einzelnen Analytionen einher, wie aus Abbildung 5.17 deutlich wird. Um bei Eluentkonzentrationen, die geringe Selektivitätsunterschiede zwischen mono- und divalenten Kationen gewährleisten, jedoch eine befriedigende Auflösung der Alkalimetallionen zu erreichen, muss eine aus-

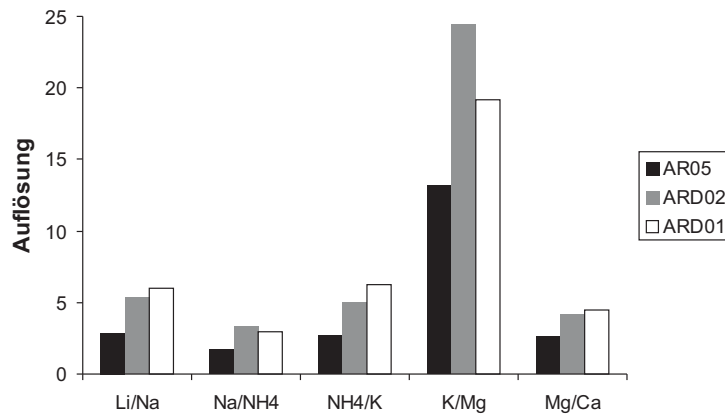


Abbildung 5.14: Vergleich der Auflösung benachbarter Ionenpaare auf gecoateten Kieselgelaustauschern nach Funktionalisierung mit verschiedenen Copolymeren. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 150 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH_4 , 10 mg/l K, Mg und Ca.

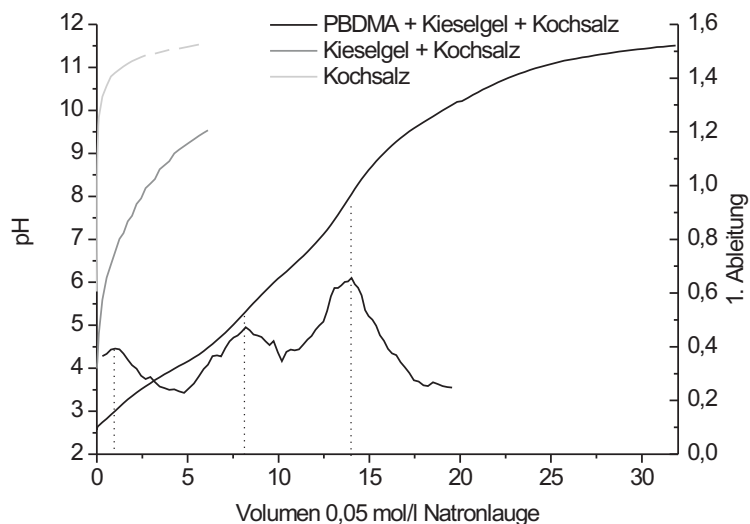


Abbildung 5.15: Potentiometrische Titration des Polybutadienmaleinsäureanhydrids, gecoated an Kieselgel, in 0,5 mol/l Kochsalzlösung mit 0,05 mol/l Natronlauge. Im Vergleich dazu ist die Titrationskurve des reinen Kieselgels mit Kochsalzlösung und der verwendeten Natriumchloridlösung dargestellt.

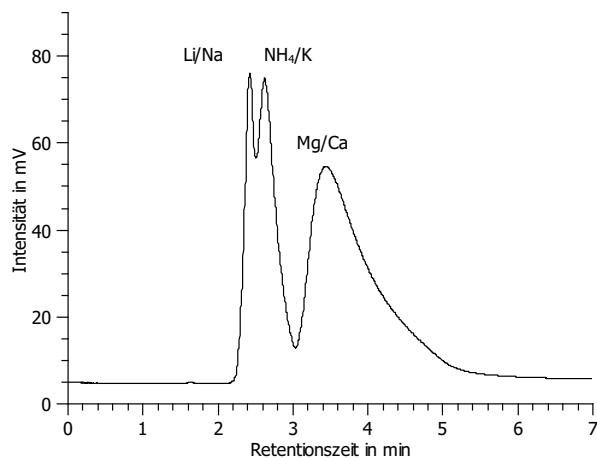


Abbildung 5.16: Ionenchromatographische Trennung an reinem Silicagel. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 1 mmol/l HNO_3 , suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH_4 , 10 mg/l K, Mg und Ca.

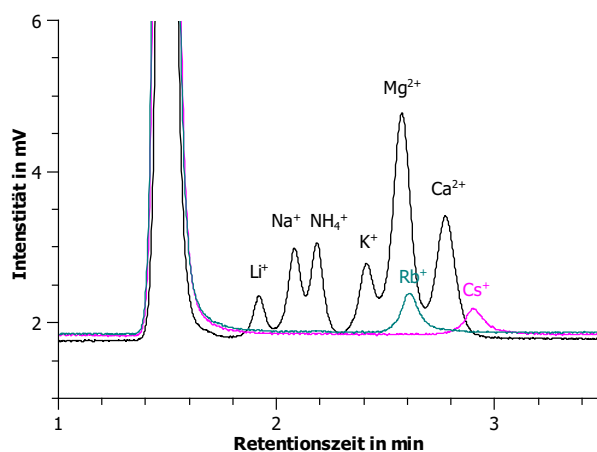


Abbildung 5.17: Ionenchromatographische Messung an einem polymerbeschichteten Kationenaustauscher, der aus PBDMA (ARD01) hergestellt wird. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 150 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 6 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentrationen: 1 mg/l: Li, 5 mg/l: Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

reichende Kapazität zur Verfügung stehen. Dies ist unter Verwendung einer Dicarbonsäure möglich. Untersuchungen von *L. M. Nair* ergaben zusätzlich, dass die hohe Affinität von Carbonsäureaustauschern zu Protonen verantwortlich für die erhaltene Selektivitäten auf einem PBDMA-Austauscher ist. Durch den Einsatz der Dicarbonsäure ist die Affinität der Protonen zur funktionellen Gruppe gegeben, um die Erdalkalimetallionen zu eluieren. Aufgrund des niedrigen pK_S -Wertes ist auch eine ausreichende Anzahl an „aktiven Ionenaustauscherguppen“ vorhanden, die für die nötige Auflösung der monovalenten Ionen sorgen, wohingegen Sulfonsäureaustauscher im Vergleich eine schwächere Affinität zu Protonen als zu Erdalkalimetallionen besitzen.[23] Dabei untersuchten die Autoren eine mit PBDMA funktionalisierte stationäre Phase und eine stationäre Phase auf Basis von Hydroxyethylmethacrylat mit einer Monocarbonsäure. Auch hier wurde für den Monocarbonsäureaustauscher keine Auflösung der Alkalimetallionen bei gleichzeitiger Elution der Erdalkalimetallionen erreicht, wie es aus dem Chromatogramm in Abbildung 5.18 zu erkennen ist. Der Selektivitätsunterschied zwischen Mono- und Dicarbonsäure ist nicht beschrieben. Die Erdalkalimetallionen können unter Verwendung einer Mineralsäure vom Ionenaustauscher eluiert werden, ohne eine Abtrennung der Alkalimetallionen vom Systemvolumen zu erzielen. Ein weiterer Grund für den erfolgreichen Ein-



Abbildung 5.18: Versuchte ionenchromatographische Trennung von *L. M. Nair* an einem Monocarbonsäureaustauscher. Säulendimensionen: 4,6 · 150 mm, Probenschleife 100 μ l, Eluent: 3 mmol/l HNO_3 , Fluss: 1 ml/min, Analyten: 1 = einwertige Kationen, 2 = Magnesium, 3 = Calcium. Abbildung entnommen aus [23].

satz dieses Copolymers liegt in einem zum Ionenaustausch zusätzlichen Trennmechanismus, welcher seine Ursache in dem strukturellen Aufbau der funktionellen Gruppe hat. Durch die Struktur der Dicarbonsäure kann es zur Chelatbildung zwischen den Analytionen und den funktionellen Gruppen kommen. Dabei wird ein 7-Ring vermutet, der für einwertige Kationen stabilere Komplexe ermöglicht als etwa 5- oder 6-Ringe, vgl. Abbildung 5.19. *G. Schwedt* führt z.B. die langen Retentionszeiten von einigen Metallionen (Cu^{2+} und Pb^{2+}) auf die zusätzliche Komplexierung der Kationen zurück.[22]

Carbonsäuren sind gute Komplexbildner für Kationen. Durch eine Ionenpaarbindung zwischen Carbonsäure und Alkali- oder Erdalkalimetallkationen entsteht der Komplex. Im Vergleich zu anderen basischen nicht geladenen Liganden wie Stickstoffdonoren und Alkoholen werden die Alkalimetallionen wegen des ionischen Charakters der Carbonsäurefunktion bevorzugt komplexiert. Dabei erge-

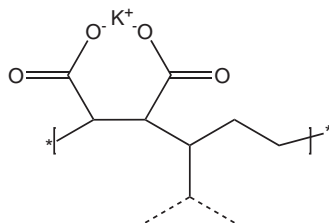


Abbildung 5.19: Vermutete Chelatbildung zwischen den Carbonsäurefunktionen des PBDMA's und dem Analytkation.

ben sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Komplexstabilitätskonstanten von Maleat mit dem betreffenden Kation unter der Annahme eines 1/1-Komplexes, welcher sich zwischen Maleat und dem Kation ausbildet.[83] Hierbei ist die Komplexstabilität gegenläufig zur Ionenaustauschaffinität

Tabelle 5.3: Komplexstabilitätskonstanten von Maleat mit Alkali- und Erdalkalimetallionen nach *P. G. Daniele*. [83]

| Ion | $\log K_{stab}$ |
|-----|-----------------|
| Li | 1,23 |
| Na | 1,18 |
| K | 1,15 |
| Mg | 2,40 |
| Ca | 2,30 |

des Analyts, was eine Verkleinerung der Selektivitätsunterschiede zur Folge haben kann. Mit Zunahme des Ladung/Radius-Verhältnisses innerhalb einer Gruppe kommt es zu einer Abnahme der Komplexstabilität. *L. M. Nair* gelang eine Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen mit verdünnten Mineralsäuren statt mit den typischerweise verwendeten organischen Säuren. Er begründet dies damit, dass die Komplexbildung des Eluenten zur simultanen Analyse der oben genannten Ionen nicht notwendig ist.

Eine Aussage, ob Ionenaustausch und Komplexbildung für das Retentionsverhalten des PBDMA-Kationenaustauschers verantwortlich sind, kann anhand der effektiven Ladungen der einzelnen Analytionen getroffen werden. Wird das Retentionsmodell von *Foley* und *Haddad* unter der Verwendung von verdünnter Salpetersäure auf einen solchen schwach sauren Kationenaustauscher angewendet, wobei die pH-Stabilität des Trägermaterials ein limitierender Faktor ist, erkennt man nur eine geringe Abweichung der effektiven Ladungen in Vergleich zu einem oberflächensulfonylierten Kationenaustauscher, vgl. Abbildung 5.20.[37]

Für die Alkalimetallionen wird bei einem Retentionsmechanismus, der allein durch Ionenaustausch verursacht wird, eine effektive Ladung von +1 erwartet. Ein direktsulfonylierter Kationenaustauscher,

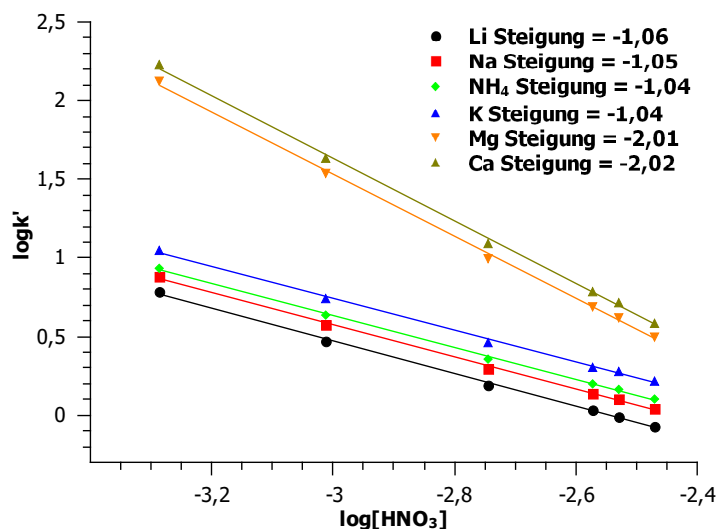


Abbildung 5.20: Anwendung des Retentionsmodells an einem mit Copolymer AR05 beschichteten Kationenaustauscher. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 4·150 mm, Eluent: verdünnte HNO₃, Probenschleife: 5 µl, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l Na und NH₄, 10 mg/l K, Mg und Ca, Fluss: 1 ml/min.

Tabelle 5.4: Effektive Ladungen von Alkali- und Erdalkalimetallionen, ermittelt an einem PBDMA-Austauscher und einem oberflächensulfonylierten Austauscher. Die Daten, welche für die Kationen auf einem sulfonylierten Kationenaustauscher ermittelt wurden, wurden von *P. Gödecke* bestimmt.[47]

| Ion | PBDMA | Sulfonsäure |
|-----------------|---------------|---------------|
| Li | 1,06 +/- 0,02 | 1,01 +/- 0,01 |
| Na | 1,05 +/- 0,02 | 1,01 +/- 0,01 |
| NH ₄ | 1,04 +/- 0,02 | 1,01 +/- 0,00 |
| K | 1,04 +/- 0,02 | 1,01 +/- 0,00 |
| Mg | 2,01 +/- 0,04 | 2,02 +/- 0,09 |
| Ca | 2,02 +/- 0,03 | 2,05 +/- 0,00 |

der von *K. Schabram* synthetisiert und von *P. Gödecke* im Hinblick auf Komplexbildungseigenschaften charakterisiert wurde, lieferte für die effektiven Ladungen aller Alkalimetallionen einen Wert von +1,01.[84], [47] Im Vergleich dazu erbringt der in dieser Arbeit synthetisierte schwach saure Kationenaustauscher abhängig von der Größe des Ions die höchste effektive Ladung für Lithium (+1,06) und mit zunehmendem Ionenradius kleinere effektive Ladungen für die anderen Alkalimetallionen, wie es auch bei den Komplexstabilitätskonstanten zu beobachten ist. Für einen Retentionsmechanismus, der einzig durch Chelatbildung verursacht wird, würde eine höhere effektive Ladung erwartet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Messbedingungen für einen typischen Ionenaustauschmechanismus gewählt werden, d. h. der pH-Wert liegt im Bereich von 2,5 bis 3,5, obwohl die Komplexbildung zwischen Maleinsäure und Kation durch die ionische Wechselwirkung, also im Basischen, gefördert wird. Vermutlich spielt die Komplexbildung der Maleinsäure eine untergeordnete Rolle für die Selektivität des Ionenaustauschers bei Verwendung eines sauren Eluenten.

Beweise für eine Komplexbildung des PBDMA-Austauschers können mit Hilfe des Retentions-

modells mit einem Eluenten, der eine Verdrängung der Analytionen bei einem vergleichsweise hohen pH-Wert ermöglicht, gefunden werden. Allerdings ist Kieselgel unter Verwendung eines Tetramethylammoniumhydroxid-Eluenten und einem pH-Wert von 8,5 nicht ausreichend stabil, so dass diese Untersuchungen nicht durchgeführt werden können.

Bei der Verwendung des polymerbeschichteten Kieselgels als Kationenaustauscher fällt die im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen oberflächenfunktionalisierten Kationenaustauschern niedrige Eluentkonzentration, die zur Verdrängung der zweiwertigen Kationen benötigt wird, auf. Für die „Ion-PacCS12“ wird laut Herstellerangaben z.B. 20 mmol/l Methansulfonsäure verwendet, um Calcium innerhalb von 10 Minuten zu eluieren. Durch die Beschichtung des Kieselgels mit PBDMA wird eine hohe lokale Kapazität der Austauscher ähnlich den agglomerierten Ionenaustauschern erreicht und ein schneller Massentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase ermöglicht. Gleichzeitig entfällt die Notwendigkeit einer hohen Gesamtkapazität, da sich alle funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägerteilchens befinden und damit für die Analyten gut zugänglich sind. Durch Pfropfpolymerisation werden sowohl die Oberfläche als auch die Poren des Polymerharzes funktionalisiert, was zu einer höheren Kapazität führt. Allerdings ist der Massentransfer des Analyten zur funktionellen Gruppe erschwert, und somit steht nur ein Bruchteil der funktionellen Gruppen zur Verfügung.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Copolymer PBDMA konnte in der vorliegenden Arbeit mittels radikalischer Copolymerisation von 1,3-Butadien mit Maleinsäureanhydrid synthetisiert werden. Dabei ergab sich als optimaler Syntheseparameter ein Eduktverhältnis von 0,75/1 (Butadien/MSA) bei einer Reaktionstemperatur von 353 K mit einer Stunde Nachreaktionszeit. Hierbei ist es wichtig, die Konzentration der Reaktionslösung möglichst gering zu halten, um den Geleffekt einer Polymerisation in konzentrierter Lösung zu vermeiden. Durch Anwendung dieser Bedingungen werden Copolymere mit kleinem Molekulargewicht erhalten, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu einem 1/1-Verhältnis von Butadien und Maleinsäureanhydrid führt und somit zu der höchsten Austauscherdichte führt. Mit diesen Eigenschaften sind zum einen eine optimale Belegung des Kieselgels aufgrund der besseren Löslichkeit des PBDMA und zum anderen eine höhere Kapazität des Ionenaustauschers möglich.

Nachteil dieser Synthese ist die Verwendung eines gasförmigen und zugleich krebserregenden Eduktes. Durch den Einsatz des optimierten Reaktoraufbaus mit automatischer Steuerung wird die Handhabung des Butadiens jedoch deutlich vereinfacht.

Eine mögliche Veränderung der Synthese könnte deswegen der Ersatz von 1,3-Butadien durch Isopren sein, was aufgrund seines flüssigen Aggregatzustandes bei Raumtemperatur leichter zu handhaben ist. Außerdem wäre der Einfluss der Methylgruppe auf den Austauscher interessant und die unterschiedlichen Q-e-Werte von Isopren im Vergleich zum 1,3-Butadien ($e = -1,22$ und $Q = 3,33$) würden die alternierende Abfolge des Copolymers beeinflussen.

Maleinsäureanhydrid zeigte sich bei vielen kommerziell verwendeten Ionenaustauschern aufgrund

seiner im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Eigenschaften als ideales Monomer zur Copolymerisation. Die anschließende Hydrolyse zur Maleinsäure führt zu funktionellen Gruppen, die sowohl komplexieren können als auch für Carbonsäuregruppen sehr acide Austauscherfunktionen ermöglichen. Eine Änderung dieses Eduktes scheint bei dieser Zielsetzung somit wenig sinnvoll.

Die mit den in dieser Arbeit synthetisierten Copolymeren dargestellten Kationenaustauscher zeigten alle eine erfolgreiche Trennung der mono- und divalenten Kationen in angemessenen Analysenzeiten mit den gewünschten Auflösungen für die einzelnen Ionenpaare.

Nachteilig am Konzept des Coatens ist die nicht kovalente Anbindung der funktionellen Gruppe, so dass durch ein „Säulenbluten“ die Kapazität und die Selektivität des Kationenaustauschers verloren gehen können. Außerdem ist der Einsatz von stark sauren oder basischen Eluenten aufgrund der geringen pH-Stabilität des Kieselgels nicht möglich, was die Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften des Materials z.B. mit Tetramethylammoniumhydroxid als Eluenten unmöglich macht. Des Weiteren ist die Analytik der erhaltenen Copolymere bezüglich Reinheit und Molmasse erschwert, was mit einem Monomer nicht der Fall wäre.

Aufgrund der unterschiedlichen Selektivität der synthetisierten Kationenaustauscher im Vergleich zu einer Monocarbonsäure wird über den Retentionsmechanismus folgendes deutlich:

Durch die Einführung der zweiten Carbonsäure wird eine erhöhte Acidität einer Carbonsäurefunktion (3,0 und 4,9) erreicht. Diese bewirkt die nötige Selektivität zur Trennung der monovalenten Kationen. Aufgrund des niedrigen pK_S -Wertes und der zweiten Säuregruppe stehen mehr dissoziierte Carbonsäuregruppen als Austauscher zur Verfügung. Es herrscht eine hohe lokale Kapazität und die Annäherung der Retentionszeiten der zweiwertigen Kationen an die Einwertigen ist durch eine Erhöhung der Eluentkonzentration möglich. Die vermutete Komplexbildung zwischen Austauschergruppen und Analytionen aufgrund der strukturellen Anordnung der benachbarten Carbonsäuregruppen konnte nach Untersuchung des Austauschers anhand des Retentionsmodells von *Foley* und *Haddad* bei Verwendung einer sauren mobilen Phase jedoch nur bedingt bestätigt werden.

Als zweiter Themenschwerpunkt dieser Arbeit soll nun, ausgehend vom PBDMA-Modell, ein Kationenaustauscher auf Basis eines pH- und lösungsmittelstabilen Trägermaterials synthetisiert werden, der durch kovalente Anbindung der Carbonsäuren funktionalisiert wird. Um eine erfolgreiche Trennung der oben genannten Analyten zu erreichen, sollten die Austauschergruppen die Struktureinheit einer Dicarbonsäure im C2-Abstand, dem PBDMA ähnliche pK_S -Werte und ein vergleichbares Komplexierungsverhalten aufweisen.

6 Synthese oberflächenfunktionalisierter Ionenaustauscher durch Graften von Vinylcarbonsäuren

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Optimierung der Copolymerisation von Polybutadienmaleinsäureanhydrid, die Anwendung des Copolymers beim Coaten von Kieselgelen und der erfolgreiche Einsatz dieses Materials als Ionenaustauscher vorgestellt wurde, wird nun auf neue Wege zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher eingegangen.

Verschiedene Bedingungen müssen dabei vom Funktionalisierungsverfahren und den eingesetzten Edukten erfüllt sein:

- den polymerbeschichteter Kationenaustauschern ähnliche chromatographischen Eigenschaften,
- pH- und Lösungsmittelstabilität des Trägermaterials und
- kommerziell verfügbare Edukte.

Diese Forderungen treffen auf hochquervernetzte, organische Trägermaterialien zu. Unter den genannten Voraussetzungen bietet sich als Funktionalisierungsreaktion das Graften von Carbonsäuren an PS-DVB an. Mittels einer radikalischen Addition soll dabei eine kovalente Anknüpfung an das Trägermaterial erfolgen. Die verwendete Carbonsäure muss über eine Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung verfügen, damit eine radikalische Polymerisation stattfinden kann. Für die Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher sollten Monomere verwendet werden, die leicht Copolymere mit Styrol bilden, zum anderen eine strukturelle Ähnlichkeit zum erfolgreich eingesetzten Polybutadienmaleinsäureanhydrid aufweisen, um die nötige Selektivität für Alkali- und Erdalkalimetallionen zu gewährleisten. Alle Anforderungen werden von den Vinylcarbonsäuren Maleinsäureanhydrid und Itaconsäure erfüllt, weswegen sie als Ionomere in der Pfropfpolymerisation mit PS-DVB eingesetzt wurden.

Die Bildung von Pfropf-Copolymeren mit Styrol bzw. in diesem Fall Polystyrol-Divinylbenzol sollte aufgrund der Q-e-Werte aus Tabelle 6.1 möglich sein. Dabei ist zu beachten, dass für die Maleinsäure,

Tabelle 6.1: Q-e-Werte nach *Alfrey* und *Price*. [76]

| Verbindung | Q | e |
|-------------|------|------|
| Maleinsäure | 0,25 | 2,20 |
| Itaconsäure | 0,78 | 1,07 |
| Acrylsäure | 0,83 | 0,88 |

genauer gesagt für das Maleinsäureanhydrid, keine Homopolymerisation aufgrund der elektronenarmen Doppelbindung möglich ist. Für die Itaconsäure ist eine Homopolymerisation unter Verwendung

von Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter nur in einer stark sauren Reaktionslösung ($\text{pH} = 0,3$) möglich, wie es von *C. S. Marvel* und *T. H. Shepherd* beschrieben wurde.[85] Eine zusätzliche Kapazitätssteigerung durch Bildung von Monomerketten, die kovalent am Träger gebunden sind, kann also nicht stattfinden. Um einen Vergleich des Retentionsmechanismus zwischen Mono- und Dicarbonsäuren treffen zu können, wurde zusätzlich Acrylsäure als Monomer eingesetzt. Die Synthese der Kationenaustauscher und die erzielten ionenchromatographischen Trennungen werden in diesem Kapitel vorgestellt. Dieses Monomer tendiert stark zur Polymerisation, daher könnte mit diesem Monomer sowohl ein Coaten des Trägermaterials mit Polyacrylsäure als auch das Graften mit Acrylsäure stattfinden.

Eine weitere Anforderung an die Monomere ist der niedrige pK_S -Wert, damit eine ausreichende Zahl an verfügbaren Carboxylatfunktionen vorhanden ist und bei geeigneter Eluentkonzentration Alkali- und Erdalkalimetallionen mit ähnlicher Retentionszeit eluieren. Die pK_S -Werte wurden verschiedenen Literaturstellen entnommen und sind in der Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Literaturbekannte pK_S -Werte der Vinylcarbonsäuren.

| Verbindung | pK_S 1 | pK_S 2 | Literaturstelle |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Maleinsäure | 1,92 | 6,22 | [86] |
| Itaconsäure | 3,85 | 5,44 | [87] |
| Acrylsäure | 4,25 | | [88] |

Eine 1/1-Komplexbildung von Alkali- bzw Erdalkalimetallionen mit Maleinsäure und Itaconsäure ist möglich. Hierbei ist allerdings noch nicht klar, ob die Komplexbildung der Alkalimetallionen durch eine Dicarbonsäure überhaupt nötig ist, um den Selektivitätsunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen zu reduzieren. Die Chelatbildung mit einem PBDMA-Ionenaustauscher unter sauren Elutionsbedingungen konnte nicht nachgewiesen werden, jedoch ist unter diesen Bedingungen trotzdem eine sehr gute Trennung der beiden genannten Analytgruppen möglich.

Nachteilig an dem Graft-Prozess ist im Vergleich zur Beschichtung von Präpolymeren auf Silicagelen die ungewünschte Funktionalisierung aller Poren des Trägermaterials, so dass für eine hohe lokale Kapazität an der Oberfläche der PS-DVB-Partikel auch eine hohe Gesamtkapazität erreicht werden muss. Der Massentransfer der Analyten zwischen stationärer und mobiler Phase kann dadurch verlangsamt sein. Bei den hier gewählten Synthesebedingungen, einer Graftpolymerisation von Vinylcarbonsäure mit Polystyrol-Divinylbenzol unter Verwendung des wasserlöslichen Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat, wird ein linearer Zusammenhang zwischen eingesetzter Monomer- und Radikalstarterkonzentration zu erhaltener Austauscherkapazität erwartet.

Aufgrund des unterschiedlichen Trägermaterials können im Vergleich zu den PBDMA-Austauschern andere Eigenschaften der Kationenaustauscher erhalten werden. Die Acidität der Austauscherfunktionen ist bei dieser Methode allein durch das Monomer gegeben. Außerdem werden Partikel mit größerem Porendurchmesser (Faktor 8) und Partikel mit einer breiteren Größenverteilung eingesetzt. Dies kann in schlechteren Bodenzahlen aufgrund eines größeren Einflusses des A-Terms der *Van-Deemter*-Gleichung und in geringeren Kapazitäten resultieren.

Um diese nachteiligen Effekte zu kompensieren, wird zum einen ein makroporöses Trägermaterial verwendet, welches für die verwendete Polystyrol-Divinylbenzol-Charge eine spezifische Oberfläche von $570 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Zum anderen muss die Oberflächenfunktionalisierung mit den Monomeren sehr effizient erfolgen, d. h. eine regioselektive Steuerung der Anknüpfung gewährleistet sein und in einer hohen lokalen Austauscherdichte resultieren.

Die Initiierung des Graftprozesses erfolgt durch Bildung von Sulfatradikalen aus dem Peroxodisulfatanion, wobei ersteres mit Wasser zu Hydrogensulfat und einem Hydroxylradikal entsteht, was eine Erniedrigung des pH-Wertes zur Folge hat. Durch Variation des Synthese-pH-Wertes mit verschiedenen Puffern sollten die optimalen Synthesebedingungen bestimmt werden können.

6.1 Graften von Vinylcarbonsäuren

Die Funktionalisierung des organischen Polymerharzes erfolgte mittels Pfropfpolymerisation. Mit einem Lösungsmittelgemisch von Wasser und Ethanol im Verhältnis 4 zu 1 wurde das entsprechende Vinylderivat durch Verwendung von Kaliumperoxodisulfat radikalisch an das Trägermaterial addiert. Mit dem Ziel, eine möglichst hohe Funktionalisierung und damit eine hohe Austauscherdichte an Carbonsäuregruppen zu erhalten, wurden verschiedene Syntheseparameter der Pfropfpolymerisation von Vinylcarbonsäuren auf Polystyrol-Divinylbenzol variiert, von denen einige in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen.

Eine wichtige Kenngröße während der Pfropfpolymerisation ist der Synthese-pH-Wert, welcher sowohl Einfluss auf den Protonierungsgrad der Säure als auch auf die Radikalstarterausbeute an Kaliumperoxodisulfat hat. Deswegen wurde bei allen nachfolgend aufgeführten Polymerisationen mit Lösungsmitteln, welche einen Puffer enthielten, gearbeitet, um die saure Wirkung des zerfallenden Sulfatradikalanions abzuf puffern. Der Synthese-pH-Wert wurde so gewählt, dass dieser zwei Einheiten größer bzw. kleiner als der pK_S -Wert der betreffenden Säuregruppe war, so dass eine vollständige (De-)protonierung gewährleistet war. Zusätzlich wurden die Monomerkonzentration bei verschiedenen Synthese-pH-Werten mit dem Ziel einer Kapazitätserhöhung variiert. Die ermittelten K-Durchbruchskapazitäten und die mit Elementaranalyse bestimmten Sauerstoffgehalte der Ionenaustauscher in Abhängigkeit von den gewählten Synthesebedingungen sind für die Acrylsäure und für die Itaconsäure in Abbildung 6.1 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass Acrylsäure und Itaconsäure kein einheitliches Verhalten aufweisen. Während die Dicarbonsäure im Sauren, also in der ungeladenen Form, die besten Kapazitäten bei einer hohen Monomerkonzentration erreichen, werden für die Monocarbonsäure in der deprotonierten Form die besten Umsatzzraten erzielt. Die Maleinsäure wurde in der Anhydridform umgesetzt und erst anschließend zur Säure hydrolysiert. Daher wurde für dieses Monomer nicht der Synthese-pH-Wert variiert, sondern verschiedene Radikalstarter verwendet. Eingesetzte Radikalstarter waren sowohl Kaliumperoxodisulfat, ein wasserlöslicher Radikalstarter, als auch Azobisisobutyronitril, Didecanoylperoxid und Dibenzoylperoxid, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Als beste Synthesebedingungen mit der höchsten resultierenden Austauscherkapazität erwies sich die Kombination von Maleinsäureanhydrid und Kaliumperoxodisulfat. Dabei

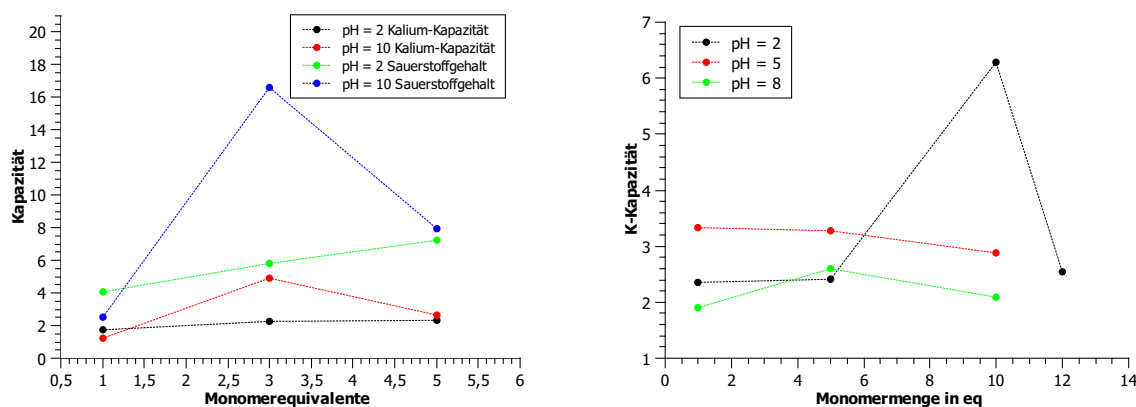


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der erhaltenen K-Kapazität von der eingesetzten Acrylsäurekonzentration (links) bzw. der verwendeten Itaconsäurekonzentration (rechts) und dem Synthese-pH-Wert.

wurde als Lösungsmittel wie auch für die Itacon- und Acrylsäure ein Wasser-Ethanol-Gemisch verwendet.

Aus den Auftragungen der eingesetzten Monomerkonzentration gegen die erhaltene Austauscherkapazität wird ersichtlich, dass der lineare Zusammenhang zwischen Kapazität und Monomerkonzentration nur in einem begrenzten Bereich gültig ist. Dies erschwert die Syntheseplanung der Kationenaustauscher. Werden die erhaltenen Kalium-Durchbruchkapazitäten, deren experimentelle Ermittlung in Kapitel 9 beschrieben wird, mit denen eines kommerziellen PBDMA-Austauschers verglichen, so zeigt sich, dass das gecoatete Trägermaterial eine 1,5fache Kapazität der Vinylcarbonsäuren besitzt.[89]

Da ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen eingesetztem Ionomer und erhaltener Austauscherkapazität bei Erhöhung der Monomerkonzentration gefunden werden konnte, wurden nun stöchiometrisch Radikalstarter und Konzentration für die Itaconsäure erhöht. Die gewählten Synthesebedingungen und die damit erhaltenen Kationenaustauscherkapazitäten sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Auch

Tabelle 6.3: Gewählte Synthesebedingungen zur Darstellung von Ionenaustauschern durch Graften mit Vinylcarbonsäuren.

| Monomer | Itaconsäure | Itaconsäure | Itaconsäure |
|---|-------------|-------------|-------------|
| PS-DVB-Charge | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk |
| Einwaage Polymer (g) | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 34/7 | 34/7 | 34/7 |
| Monomerkonz. (mmol) | 2,8 | 3,8 | 6,8 |
| K ₂ S ₂ O ₈ -Konz.(mmol) | 2,8 | 3,8 | 6,8 |
| Reaktionstemp. in K | 243 | 243 | 243 |
| Reaktionszeit in min | 240 | 240 | 240 |
| dynam. Kapazität | 5,7 µeq | 13,5 µeq | 6,4 µeq |

bei stöchiometrischer Erhöhung von Radikalstarter- und Monomerkonzentration im Verhältnis 1:1 zeigt sich für die Itaconsäure-Austauscher, dass eine lineare Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration zur Kalium-Durchbruchkapazität nur in einem begrenzten Bereich gegeben ist. Weitere

Erhöhung der Eduktkonzentrationen führen zu einer Abnahme der Austauscherkapazität.

Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen verwendeter Monomerkonzentration und Austauscherkapazität und der insgesamt niedrigeren Austauscherkapazität wird die Herausforderung der gewählten Synthesestrategie sichtbar. Bei der Untersuchung beschichteter Kationenaustauscher zeigte sich, dass eine hohe lokale Kapazität gewährleistet sein muss. Sie ist nötig, um eine ausreichende Auflösung innerhalb einer Analytgruppe zu erreichen und gleichzeitig die Retentionszeitunterschiede zwischen mono- und divalenten Kationen durch Erhöhung der Eluentkonzentration zu minimieren. Während für die polymerbeschichteten Kationenaustauscher eine hohe lokale Kapazität erreicht wird, findet bei einer radikalischen Pfropfpolymerisation zusätzlich eine Funktionalisierung innerhalb der Poren statt. Daher wird für die Darstellung von grafted Kationenaustauschern eine hohe Gesamtkapazität, die gleichzeitig die notwendige lokale Kapazität gewährleistet, erforderlich. Aufgrund der geringen Kationenaustauscherkapazitäten sind auch schlechtere chromatographische Effizienzen zu erwarten.

In den Abbildungen 6.2, 6.3 und 6.4 sind für die Monomere Acrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäureanhydrid jeweils die besten erzielten Trennungen der Kationenaustauscher für die jeweilige Vinylcarbonsäure aufgeführt. Es zeigt sich, dass ausschließlich eine Trennung der Analytgruppen bei zu geringer Auflösung der einzelnen Ionen erreicht wird.

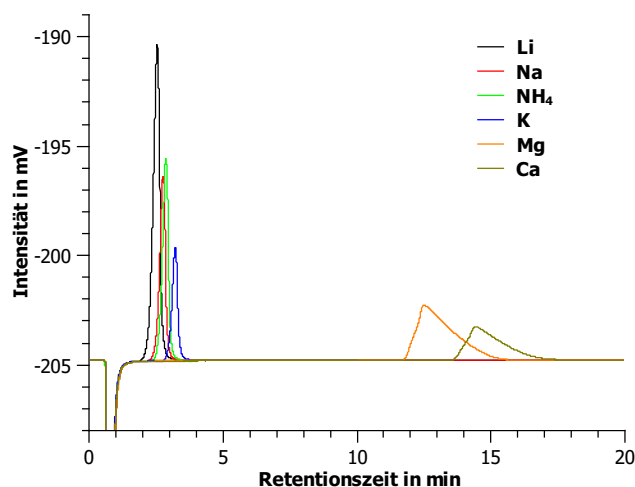


Abbildung 6.2: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen an einem mit Acrylsäure funktionalisierten Ionenaustauscher. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4·100 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,7 ml/min, Eluent: 0,5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 10 mg/l Li, Na, NH_4 , K, Mg und Ca.

Anhand der erhaltenen chromatographischen Effizienzen wird deutlich, dass bei einem oberflächenfunktionalisierten schwach sauren Kationenaustauscher die Selektivität von der Austauscherdichte an der Träeroberfläche abhängig ist. Je höher der Funktionalisierungsgrad mit einem Ionomer ist, desto größer ist die Selektivität des Austauschers innerhalb einer Analytengruppe. Die geforderte Kapazität kann mit kommerziellen Carbonsäuren bei identischer Reaktionsführung der Graftpolymerisation nicht gewährleistet werden. Unterschiede zwischen Mono- und Dicarbonsäuren konnten anhand der

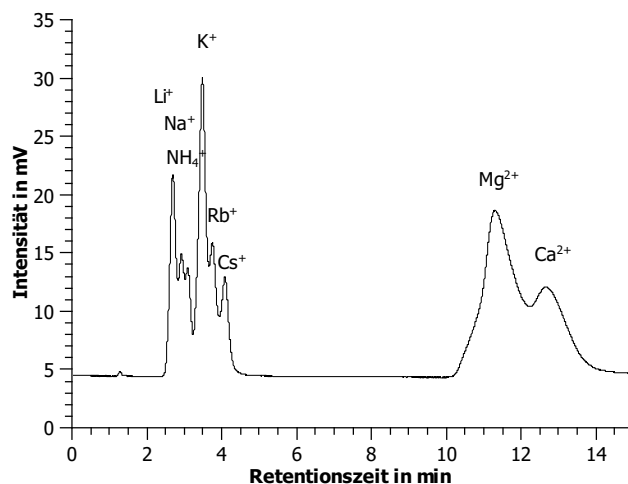


Abbildung 6.3: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen an einem mit Itaconsäure funktionalisierten Ionenaustauscher. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4·100 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 1,0 ml/min, Eluent: 3 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na, NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

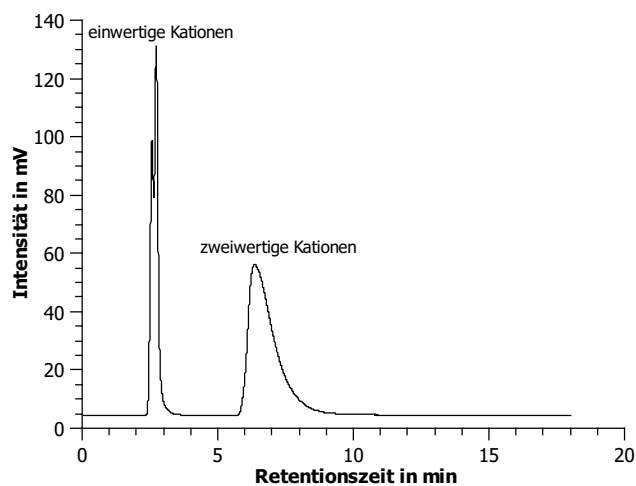


Abbildung 6.4: Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen an einem mit Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Ionenaustauscher. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4·100 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,7 ml/min, Eluent: 3 mmol/l HNO₃, suppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, 5 mg/l: Na und NH₄, 10 mg/l: K, Mg und Ca.

chromatographischen Trennungen nicht festgestellt werden.

6.2 Anwendung des Retentionsmodells

Unterschiede des Retentionsverhaltens von Kationen auf Mono- oder Dicarbonsäureaustauschern sollten unter anderem durch den Vergleich mit dem Retentionsmodell von *Foley* und *Haddad*, welches im Kapitel 2 näher erläutert wird, erkennbar werden.[37] Die Acrylsäure sollte aufgrund der einzelnen Carbonsäuregruppe nur mittels Ionenaustausch zur Retardierung der Analytationen fähig sein, wohingegen die Dicarbonsäuren zusätzlich über Komplexbildungseigenschaften verfügen können. Dies sollte eine bevorzugte Komplexierung der monovalenten Kationen ermöglichen, was an einer effektiven Ladung größer +1 erkennbar wäre. Für das Monomer Maleinsäureanhydrid sollten dem PBDMA ähnliche effektive Ladungen ermittelt werden, da die funktionelle Gruppe identisch ist.

Zu beachten ist allerdings, dass aufgrund des hohen Staudruckes des mit Acrylsäure funktionalisierten PS-DVB von keiner Pfropfung, sondern von einem Beschichten des Trägers ausgegangen werden muss. Dies führt zu einer hohen Austauscherdichte der Säuregruppe an der Oberfläche des Trägers und entspricht bei der Ausbildung von Polyacrylsäureketten einer Carbonsäurestruktur mit C3-Abstand der funktionellen Gruppen.

Die effektiven Ladungen wurden bei je einer Säule mit unterschiedlicher Austauschergruppe untersucht. Es wurde jeweils der Ionenaustauscher mit der höchsten Kapazität verwendet. Als Eluent wurde verdünnte Salpetersäure eingesetzt, die mit einem Fluss von 1 ml/min in einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 4 mmol/l die gewünschten Analyten eluierte. Das Retentionsmodell für die Acrylsäure ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Für die Alkalimetallionen wird dabei die theoretisch zu erwartende Steigung von -1 erhalten, wohingegen für die Erdalkalimetallionen eine Verringerung der effektiven Ladung zu beobachten ist. Die doppellogarithmische Auftragung und die resultierende Steigung für den Kationenaustauscher, der durch Pfropfen von Maleinsäureanhydrid hergestellt wurde, zeigten ebenfalls eine Verringerung der effektiven Ladung der zweiwertigen Kationen. Sie ist tendenziell jedoch nicht so stark ausgeprägt wie für die Acrylsäure. Eine Erhöhung der effektiven Ladungen der monovalenten Kationen wie beim PBDMA ist nicht zu beobachten. Prinzipiell sollten bei einem Retentionsmechanismus, der neben dem Ionenaustausch auch durch Komplexbildung wirkt, größere Veränderungen der effektiven Ladungen mit einem Faktor bis zu 1,5 zu beobachten sein. Der Ionenaustauschmechanismus dominiert unter den gewählten Elutionsbedingungen. Der Retentionsmechanismus ist also unabhängig von der eingesetzten Austauschergruppe. Für die Itaconsäure ist die Anwendung des Retentionsmodells in Abbildung 6.7 gezeigt.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Funktionalisierung organischer Polymerharze mit kommerziell verfügbaren Vinylcarbonsäuren vorgestellt. Die Pfropfpolymerisation erfolgte durch eine synthetische ein-

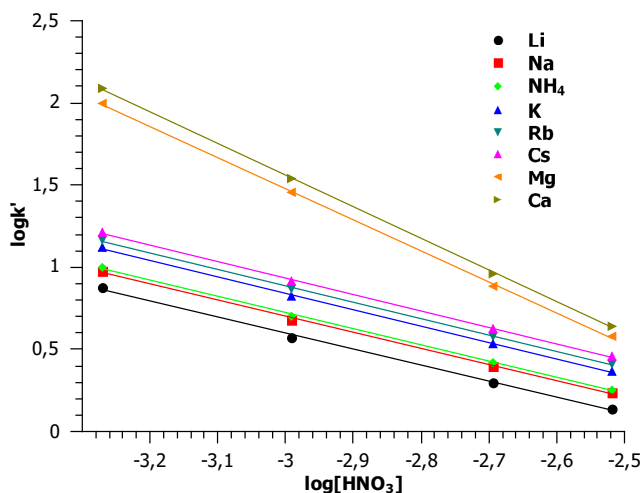


Abbildung 6.5: Bestimmung der effektiven Ladungen von ein- und zweiwertigen Kationen an einem Ionenaustauscher, der mit Acrylsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 20 μ l, Fluss: 1,0 ml/min, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Eluent: HNO₃, Analytkonzentrationen: 1 mg/l: Li, Na, NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

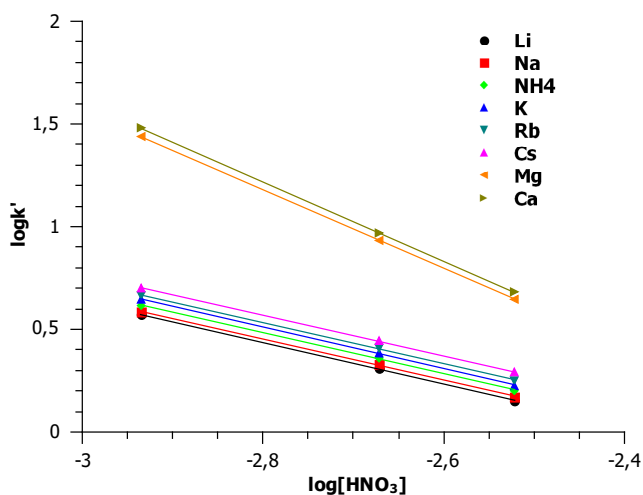


Abbildung 6.6: Bestimmung der effektiven Ladungen von ein- und zweiwertigen Kationen an einem Ionenaustauscher, der mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert und anschließend hydrolysiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 20 μ l, Fluss: 1,0 ml/min, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Eluent: HNO₃, Analytkonzentrationen: 1 mg/l: Li, Na, NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

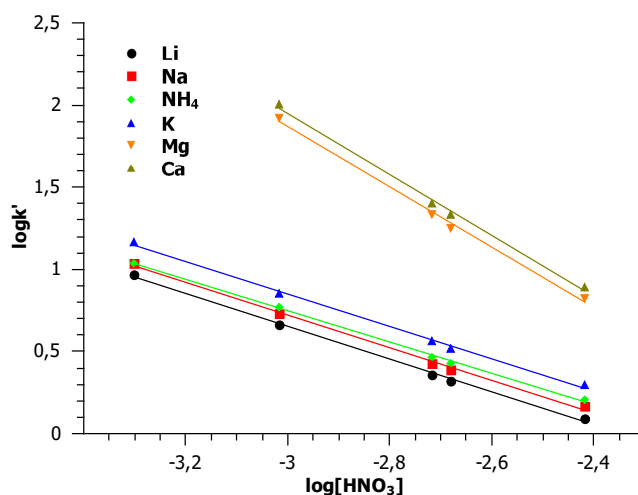


Abbildung 6.7: Bestimmung der effektiven Ladungen von ein- und zweiwertigen Kationen an einem Ionenaustauscher, der mit Itaconsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 20 μ l, Fluss: 1,0 ml/min, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Eluent: HNO₃, Analytkonzentrationen: 1 mg/l: Li, Na, NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Tabelle 6.4: Effektive Ladungen von Alkali- und Erdalkalimetallionen ermittelt an Kationenaustauschern, die mit Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäure durch Graften an PS-DVB funktionalisiert wurden.

| Ion | Acrylsäure | Maleinsäureanhydrid | Itaconsäure |
|-----------------|---------------|---------------------|---------------|
| Li | 0,98 +/- 0,02 | 1,01 +/- 0,02 | 1,00 +/- 0,04 |
| Na | 0,98 +/- 0,02 | 1,00 +/- 0,01 | 0,99 +/- 0,03 |
| NH ₄ | 0,99 +/- 0,02 | 1,00 +/- 0,02 | 0,96 +/- 0,02 |
| K | 1,00 +/- 0,01 | 1,01 +/- 0,02 | 0,99 +/- 0,03 |
| Rb | 1,00 +/- 0,01 | 1,00 +/- 0,01 | |
| Cs | 1,00 +/- 0,01 | 1,00 +/- 0,01 | |
| Mg | 1,89 +/- 0,02 | 1,91 +/- 0,01 | 1,84 +/- 0,08 |
| Ca | 1,92 +/- 0,02 | 1,93 +/- 0,01 | 1,85 +/- 0,08 |

fach durchzuführende Graftpolymerisation. Für das eingesetzte Monomer Maleinsäureanhydrid wurde nach erfolgreicher Funktionalisierung eine Hydrolyse des Anhydrids zur Umwandlung in die korrespondierende Säure mit Salzsäure durchgeführt.

Bei allen erhaltenen Kationenaustauschern ergaben sich jedoch schlechte chromatographische Trennleistungen der ein- und zweiwertigen Kationen. Die synthetisierten Ionenaustauscher erreichten eine geringe Austauscherkapazität von maximal 13,5 μ eq/g. Da die Selektivität innerhalb einer Analytgruppe mit der Austauscherdichte korreliert, konnte ausschließlich eine Gruppentrennung der Alkali- und Erdalkalimetallionen erreicht werden. Dabei wurde für die Itaconsäure die besten Selektivitäten, einhergehend mit der höchsten Austauscherkapazität, innerhalb einer Gruppe gleichgeladener Analytionen erhalten.

Im Vergleich zum Coaten mit Präpolymeren erweist sich das Graften von funktionellen Gruppen insofern als problematisch, da keine regioselektive Funktionalisierung gewährleistet werden kann. Durch

das Coating mit einem Polymerfilm werden alle funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägers fixiert. Der Ionenaustauschprozess erfolgt allein im Polymerfilm. Dieses Herstellungsverfahren erzielt die benötigte Austauscherkapazität für eine ausreichende Selektivität innerhalb einer Analytgruppe. Beim Graften hingegen erfolgt, insbesondere mit den relativ kleinen Vinylcarbonsäuren, eine Funktionalisierung innerhalb der Polymerpartikel in den Poren. Für eine hohe lokale Austauscherdichte an der Oberfläche der Trägerpartikel muss eine sehr hohe, totale Funktionalisierungsdichte erzielt werden. Dies wurde trotz Variation vieler Reaktionsparameter, wie den Synthese-pH-Wert, der Art des verwendeten Radikalstarters, das Lösungsmittel und der Monomer- und/oder Radikalstarterkonzentration nicht erreicht. Für den erfolgreichen Einsatz von Vinylcarbonsäure als Monomer zur Darstellung schwach saure Kationenaustauscher muss die Synthese wiederum mit dem Prinzip des Coatens durchgeführt werden, um eine hohe Austauscherkapazität zu erreichen. Dabei sind Copolymere aus Itaconsäure mit Butadien oder Styrol oder ein Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid denkbar.

Weiterhin bestand die Annahme, dass eine Komplexbildung der Alkalimetallionen bzw. ein Ausschluss der Erdalkalimetallionen vom Chelat der funktionellen Gruppe für die gute Selektivität des PBDMA-Austauschers verantwortlich sei. Für die mit dem Retentionsmodell von *Foley* und *Haddad* untersuchten Ionenaustauscher konnte für alle Erdalkalimetallionen eine Verringerung der effektiven Ladung beobachtet werden, aber die Komplexbildung der Analytionen nicht bestätigt werden.

Das Ziel, einen schwach sauren Kationenaustauscher durch Pfropfpolymerisation, also mit kovalenter Anbindung der funktionellen Gruppe, zu synthetisieren, ist mit den verwendeten Monomeren nicht möglich. Der Einsatz der gewählten Monomere ist als Copolymer mit Styrol oder Butadien erfolgreich, da hiermit deutlich höhere Kapazitäten erreicht werden. Für eine Optimierung des Graftprozesses müssen die verwendeten Ionomere sterisch anspruchsvollere Moleküle sein, welche bevorzugt mit dem Trägermaterial aufgrund ihrer Funktionalität reagieren. Dies hat eine bevorzugte Anbindung des Moleküls an die Oberfläche oder in den Makroporen des Trägermaterials zur Folge, was einen schnellen Massentransfer der Analyten zwischen stationärer und mobiler Phase ermöglicht. Der Einsatz von Dicarbonsäuren ist zwingend notwendig, damit eine möglichst hohe Austauscherdichte pro angebundenem Monomer erreicht wird, und Säuren mit einer höheren Acidität verwendet werden können. Die Entwicklung dieser Monomere und deren Synthese und Charakterisierung der Kationenaustauscher ist in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

7 Die EVO-Methode

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Synthesewege von Kationenaustauschern beschrieben, bei denen eine Polymerbeschichtung mit einem präfunktionellen Copolymer bzw. eine Graftpolymerisation mit Vinylcarbonsäuren durchgeführt wurde. Ein weiterer Ansatz zur Darstellung von Kationenaustauschern ist die Synthese von agglomerierten Kationenaustauschern. Funktionalisierte Latexpartikel werden jedoch meist durch elektrostatische Bindung der funktionellen Gruppe an einem oberflächenfunktionalisierten Trägermaterial erhalten. Im Falle der Carbonsäuren wäre diese Anbindung an einen aminierten Träger nicht möglich, da unter den Elutionsbedingungen für schwach saure Kationenaustauscher im sauren pH-Bereich die Carbonsäure vollständig protoniert vorliegt und somit keine ionische Bindung existiert. Es würde also keine Fixierung der funktionellen Gruppe gewährleistet werden.

Deshalb wurde die Methode der Pfropfpolymerisation zur Funktionalisierung von Polymerträgern beibehalten, um sowohl die kovalente Anbindung der funktionellen Gruppe als auch die pH-Stabilität des Trägers zu gewährleisten. Dabei wurde die EVO-Methode eingesetzt, welche schon erfolgreich für die Synthese von Anionenaustauschern verwendet wird. Diese Methode wird im nächsten Abschnitt eingehend erläutert.

7.1 Die EVO-Methode zur Darstellung von stark basischen Anionenaustauschern und stark sauren Kationenaustauschern

Bei der Oberflächenfunktionalisierung von Polymerträgern zur Darstellung von Anionenaustauschern wird im Allgemeinen nach einer Chloromethylierung des Trägermaterials die Ammoniumaustauschergruppe durch nukleophile Substitution mit einem tertiären Amin eingeführt. Die EVO-Methode, welche in dieser Arbeit erstmals zur Darstellung von schwach sauren Kationenaustauschern angewendet wurde, ist eine radikalische Additionsreaktion zur Synthese von stark basischen Anionenaustauschern auf Polymerbasis, die von *M. Raskop* für die Darstellung neuer Anionenaustauscher entwickelt wurde.[25]

Die EVO-Methode beinhaltet verschiedene Varianten der Oberflächenfunktionalisierung von Polystyrol-Divinylbenzol mit Vinylbenzylchlorid beziehungsweise mit Styrolammoniumionen. *M. Raskop* bezeichnete als EVOI-Methode die Beschichtung des Copolymers mit Vinylbenzylchlorid zur Generierung einer präfunktionellen Gruppe, welche nachträglich durch nukleophile Substitution am Trägermaterial mit einem Amin funktionalisiert wurde. Durch eine Pfropfpolymerisation mit dem wasserlöslichen Radikalstarter Kaliumperoxodisulfat unter stöchiometrischem Einsatz von Monomer

und Radikalstarter erreicht man eine hohe Funktionalisierungsdichte des Trägermaterials mit dem präfunktionellen Benzylchlorid. Dabei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der erhaltenen Austauscherkapazität und dem eingesetzten Verhältnis von Monomer zu Polymer in einem Bereich von 0,2 - 0,5 Äquivalenten Monomer pro eingesetztem Äquivalent Polymer beobachtet werden. Weitere Erhöhungen der Monomerkonzentration führten zu einem gelartigen Polymer, welches für die Ionenchromatographie nicht einsetzbar war. Ein Nachteil dieses Verfahrens stellt die möglichst einfach zu haltende Funktionalisierungsreaktion dar. Diese verbietet den Einsatz von aggressiven Chemikalien oder mehrstufige Synthesen. Weiterhin ist die Überprüfung des Reaktionsverlaufes der Funktionalisierung bzw. des Umsatzes erschwert.

Weiterentwicklungen dieser Synthese führten zur EVOII-Methode, welche die Funktionalisierung des Vinylbenzylchlorids mit einem Amin vor der eigentlichen Pfropfpolymerisation beinhaltet. Dies führte dazu, dass das Trägermaterial weniger chemischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt war. Außerdem ermöglichten die strukturellen Gegebenheiten des Monomers eine bessere Steuerung des Funktionalisierungsortes und der Funktionalisierungsdichte des Trägermaterials. Diese Effekte werden noch eingehend am Beispiel der EVOIII-Methode erläutert. Für die EVOII-Methode wurde das funktionalisierte Ionomer jedoch nicht isoliert sondern *in situ* aus der Reaktionslösung der Aminierung eingesetzt. Hierbei kann weder überprüft werden, welche Konzentration an Ionomer eingesetzt wurde, noch welcher Einfluss Nebenprodukte oder Verunreinigungen auf die Synthese haben.

Die EVOIII-Methode beinhaltet die Isolation des Ionomers und dessen anschließenden Einsatz in einer radikalischen Graftpolymerisation zum funktionalisierten Anionenaustauscher. Das Ionomer ist ein kationisches Styrolderivat, welches eine tensidartige Struktur besitzt. Kaliumperoxodisulfat als wasserlöslicher Radikalstarter initiiert die Radikalbildung. Dabei wird er im Gegensatz zu normalen radikalischen Copolymerisationen stöchiometrisch eingesetzt. Hierbei ist noch unklar, ob die Initiierung am unlöslichen Polymer oder am löslichen Monomer stattfindet, wobei Letzteres aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Vinylfunktion wahrscheinlicher ist. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 4:1 (v/v) verwendet. Das organische Lösungsmittel dient zur besseren Suspension des hydrophoben Trägermaterials und das Wasser als Lösungsmittel für das Ionomer, ein ionisches Monomer, und den Radikalstarter. Die Verwendung von tensidartigen Ionomeren bietet einige Vorteile für die Darstellung von Ionenaustauschern. *M. Raskop* argumentierte mit einer Voranordnung der Monomere in der Lösung vor dem eigentlichen Start der Pfropfpolymerisation. Das hydrophobe Styrolgerüst ordnet sich demnach an das unpolare Copolymer an. Die geladene Ionenaustauscherfunktion wird aufgrund ihrer Polarität von der mobilen Phase hydratisiert. Aufgrund der Ladung der verwendeten Ammoniumderivate wurde vermutet, dass sich regioselektiv einzelne Moleküle an die Doppelbindung addieren und durch Abstoßung der einzelnen Ladungen keine polykationischen Ketten bilden können. Weiterführende Untersuchungen von *V. Theis* zeigen allerdings, dass eine Homopolymerisation der besagten Styrolverbindungen stattfindet. Auch kann davon ausgegangen werden, dass eine Kettenbildung auf dem Trägermaterial möglich ist.[90] Weiterhin sollen die tensidartigen Monomere bevorzugt an der Oberfläche des Polymers und nicht

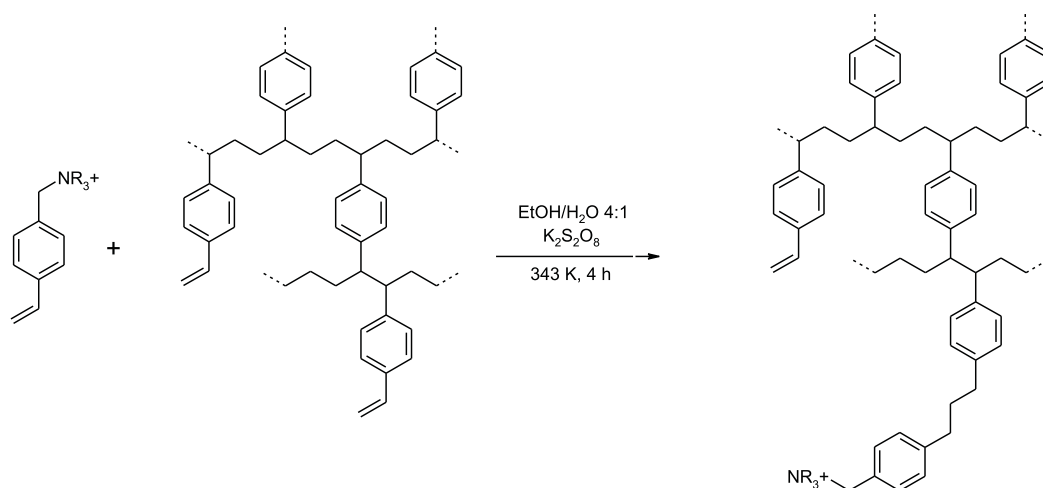


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des EVOIII-Konzeptes für stark basische Anionenaustauscher nach M. Raskop, (R = Alkyl, Alkohol).

im Poreninneren kovalent angebunden werden. Es findet vermutlich keine Funktionalisierung der Mikroporen statt, was in einem guten Massentransfer der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase resultiert.

Die Anionenaustauscher mit der höchsten Kapazität wurden für das Ionomer Vinylbenzyl-diethanol-methylammoniumchlorid (VB-DEMA) bei einer Reaktionstemperatur von 343 K und dem oben erwähnten Lösungsmittelgemisch erhalten. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass unterschiedliche Kapazitäten abhängig von verschiedenen Eigenschaften des Monomers, z.B. der Polarität, erzielt werden. Durch Erhöhung von Ionomer- und Radikalstarterkonzentration kann eine Steigerung der Kapazität beobachtet werden. Diese ist proportional zur eingesetzten Konzentration an Monomer und Kaliumperoxodisulfat.

Mit Einsatz der EVOIII-Methode konnten die Nachteile der anfangs erwähnten Oberflächenfunktionalisierung mittels Chloromethylierung, wie schlechte Signalsymmetrien oder geringe Trennleistungen, behoben werden.

Im Vergleich zum Coating ist die Analyse der eingesetzten Monomere, z.B. die Reinheit oder die Anzahl der funktionellen Gruppen, vereinfacht, da keine Polymeranalytik nötig ist. Durch den linearen Zusammenhang zwischen Kapazität und eingesetzter Monomermenge kann durch einfache Syntheseplanung die gewünschte Kapazität des Ionenaustauschers in einem begrenzten linearen Bereich eingestellt werden.

Für Kationenaustauscher wurde dieses System bisher nur mit dem Ionomer Natriumvinylbenzylsulfonat durchgeführt, was eine Trennung von Erdalkali- und Übergangsmetallionen ermöglicht, wie aus Abbildung 7.2 ersichtlich wird.[84] Allerdings ist die Anwendbarkeit dieses Austauschers begrenzt. Die simultane Analyse von mono- und divalenten Kationen kann aufgrund der großen Selektivitätsunterschiede verursacht durch die Sulfonsäuregruppe nicht erreicht werden.

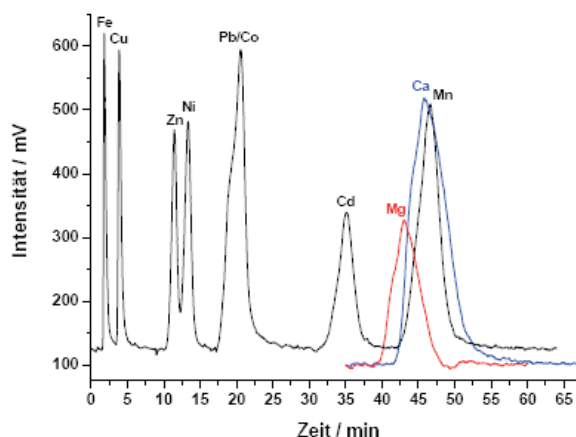


Abbildung 7.2: Trennung von Erdalkali- und Übergangsmetallen an einem Ionenaustauscher, der von *K. Schabram* mit Vinylbenzylsulfonsäure durch die EVOIII-Methode dargestellt wurde.[84] Ionenchromatographische Bedingungen: Säulen-Dimension: 4 · 100 mm, Fluss: 1 ml/min, Eluent: 0,1 mol/l Weinsäure, Detektion: UV-VIS mit Nachsäulenderivatisierung, $\lambda = 495$ nm.

7.2 Mögliche Ionomere für die EVO-Methode zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher

Monomere, die in der EVOIII-Methode eingesetzt werden, müssen bestimmte strukturelle Eigenschaften besitzen, um eine optimale Anbindung des Ionomers an das Trägermaterial zu ermöglichen. Zum einen sollte das Molekül über ein Styrolgrundgerüst verfügen. Zum anderen sind Tenseigenschaften des Moleküls wünschenswert, um eine Voranordnung des Ionomers während der Emulsionspolymerisation zu gewährleisten.

Für schwach saure Kationenaustauscher werden Dicarbonsäuren eingesetzt, damit eine simultane Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen unter isokratischen Bedingungen erreicht wird. Das erfolgreich verwendete Copolymer PBDMA weist dabei Carbonsäuregruppen mit einem Abstand von zwei Kohlenstoffen auf. Um strukturell ähnliche Ionomere in der EVO-Methode zu verwenden, sollte das Styrolderivat auch über eine Funktionalität als Dicarbonsäure im C2-Abstand verfügen. Damit sollte zum einen sichergestellt sein, dass die Acidität der Säuregruppen in einem dem PBDMA ähnlichen Bereich liegt. Zum anderen sollten diese Dicarbonsäuren zur Komplexbildung der Analytione durch Ausbildung eines Siebenring-Chelatkomplexes befähigt sein. Für Anionenaustauscher werden erfolgreich Ionomere eingesetzt, welche in benzylicher Position über die funktionelle Gruppe verfügen. Dies sollte auch für die Kationenchromatographie gelten.

Ein Molekül, das alle genannten Eigenschaften besitzt, ist die Vinylphenylbernsteinsäure. Diese ist strukturell einem Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Styrol, welches anschließend hydrolysiert wird, sehr ähnlich. Das Copolymer wird bereits erfolgreich zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauschermaterialien eingesetzt.[53] In Abbildung 7.3 sind beide Verbindungen dargestellt. Um eine Aussage über den Retentionsmechanismus von oberflächenfunktionalisierten Kationenaustauschern treffen zu können, ist es von großem Interesse, verschiedene Austauschertypen und strukturell

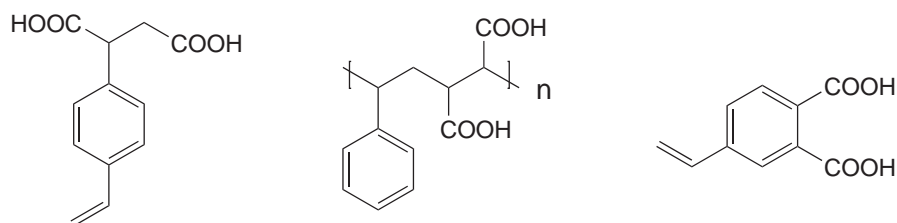


Abbildung 7.3: Die Verbindungen Vinylphenylbernsteinsäure (links), Styrol-Maleinsäure-Copolymer (Mitte) und Vinylphthalsäure (rechts) für den Einsatz in der Kationenchromatographie.

unterschiedliche Carbonsäuren zu untersuchen. Die Auswahl an funktionellen Gruppen ist jedoch bei der Anwendung als schwach saurer Kationenaustauscher eingeschränkt. Neben den am häufigsten verwendeten Carbonsäurefunktionen sind auch polyfunktionelle Kationenaustauscher mit Carbon- und Phosphonsäuregruppen für das oben genannte Trennproblem anwendbar. Sulfonsäuren führen bekanntermaßen zu sehr großen Selektivitätsunterschieden zwischen mono- und divalenten Kationen. Phosphate und Phosphine hingegen besitzen eine geringe hydrolytische und oxidative Stabilität.[91] Vergleiche von Phosphon- und Carbonsäureaustauscher können unter anderem Aufschluss über die unterschiedlichen Selektivitäten der funktionellen Gruppen geben.

Ein weiterer Aspekt, der einen Einfluss auf den Retentionsmechanismus ausübt, ist die Spacerlänge des Ionomers. Während die Vinylphenylbernsteinsäure die funktionellen Gruppen in Benzylposition trägt, ist auch ein Ionomer mit einer Funktionalität in Phenylstellung denkbar. Für die EVO-Methode ist deswegen auch die Vinylphthalsäure ein mögliches Ionomer. Dieses weist neben dem verkürzten Spacer, welcher auch Einfluss auf die Acidität der funktionellen Gruppen hat, auch noch einen weiteren Unterschied zum Bernsteinsäurederivat auf. Durch die aromatische C2-Verknüpfung ist der Abstand der beiden Carbonsäuregruppen kleiner und durch die starre Konformation rotationsgehindert.

Ein weiterer Einfluss auf die Ionenaustauschereigenschaften ist die Anzahl der Carbonsäuregruppen. Während Monocarbonsäuren für das bestehende Trennproblem keine effizienten Kationenaustauscher liefern, sind Dicarbonsäuren in der Lage Alkali- und Erdalkalimetallionen unter isokratischen Bedingungen in angemessenen Analysenzeiten zu trennen. Als Monocarbonsäuren sollen den Dicarbonsäuren strukturell ähnliche Styrolverbindungen gegenübergestellt werden, um Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Trennverhalten treffen zu können. Daher eignen sich Vinylbenzoesäure als Monocarbonsäureanalogon der Vinylphthalsäure und Vinylphenylelessigsäure als Vergleichsmolekül der Vinylphenylbernsteinsäure, um Abhängigkeiten der Ionenaustauschereigenschaften von der Carbonsäureanzahl beurteilen zu können. Durch den Einsatz der genannten Ionomere soll es damit erstmals in der Kationenchromatographie möglich sein, systematische Untersuchungen der Austauscherstruktur auf die erzielten ionenchromatographischen Trennungen zu ermöglichen.

Im nachfolgenden Kapitel werden die Synthesewege der ausgewählten Ionomere und Bestimmungen einiger für die EVO-Methode wichtigen physikalisch-chemischen Eigenschaften erläutert. An-

schließlich soll eine Anwendung dieser Verbindungen als funktionelle Gruppen in der Kationenchromatographie aufgezeigt werden.

8 Synthese und Charakterisierung neuer Styrolerivate zum Einsatz in der Kationenchromatographie

Im nachfolgenden Kapitel werden die Synthesewege der in Abbildung 8.1 dargestellten fünf Styrolsäuren (**AR01** - **AR05**), welche in der EVO-Methode (vgl. Kapitel 7) eingesetzt wurden, erläutert. Zusätzlich soll kurz auf die Synthesewege der Vinylbenzylbernsteinsäure **AR06** und Vinylbenzylasparaginsäure **AR07** eingegangen werden, welche für erste Versuche der EVO-Methode mit Styroldicarbonsäuren verwendet wurden. Anschließend werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Ionomere, welche einen Einfluss auf die ionenchromatographischen Eigenschaften bzw. auf den Funktionalisierungsschritt haben sollten, aufgeführt. Dazu zählen unter anderem die Acidität der funktionellen Gruppen und die Reaktivität der einzelnen Styrolerivate während einer radikalischen Homopolymerisation.

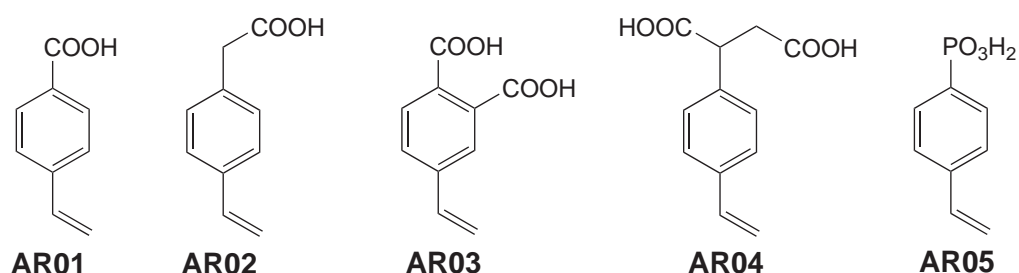


Abbildung 8.1: Übersicht der synthetisierten Styrolsäurederivate zum Einsatz in der EVO-Methode. Vinylbenzoesäure **AR01**, Vinylphenylelessigsäure **AR02**, Vinylphthalsäure **AR03**, Vinylphenylbernsteinsäure **AR04** und Vinylbenzylphosphonsäure **AR05**.

8.1 Synthese der Monocarbonsäuren

8.1.1 Synthese der Vinylbenzoesäure

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete literaturbekannte Synthese der Vinylbenzoesäure **AR01** erfolgte in drei Schritten. Ausgehend von der 4-Methylbenzoesäure wurde durch eine radikalische Substitution in Benzylstellung mit *N*-Bromsuccinimid und Azobisisobutyronitril (AIBN) die 4-Brommethylbenzoesäure **AR09** erhalten.[92] Anschließend wurde das benzyliche Brom zum Phosphoniumbromid **AR10** mit Triphenylphosphin umgesetzt. Der erhaltene Feststoff wurde über eine Wittig-Olefinierung mittels basischer Formaldehydlösung in die gewünschte Vinylbenzoesäure **AR01**

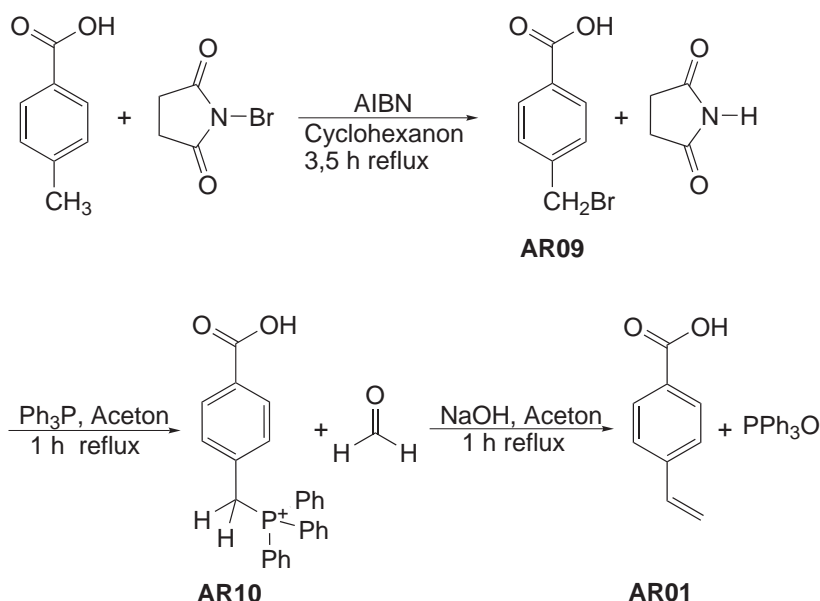


Abbildung 8.2: Literaturbekannte Darstellung der Vinylbenzoesäure **AR01** aus 4-Methylbenzoesäure nach Z. Y. Whang.[92], [93]

überführt.[93] Der beschriebene Syntheseweg ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Das gewünschte Produkt **AR01** wurde als gelbes Pulver isoliert und konnte in einer Gesamtausbeute, bezogen auf die Einwaage der 4-Methylbenzoesäure, von 48% isoliert werden.

8.1.2 Synthese der Vinylphenylelessigsäure

Die Synthese der Vinylphenylelessigsäure **AR02** wurde 1994 von S. Wright und L. McClure veröffentlicht.[94] Ausgehend von 4-Vinylbenzylchlorid wurde über eine Kolbe-Nitril-Synthese mit Kaliumcyanid und Dicyclohexyl-18-Krone-6 das Vinylphenylacetonitril **AR11** erhalten. Anschließend wurde durch basische Hydrolyse der Nitrilgruppe unter Zusatz von Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor die Vinylphenylelessigsäure **AR02** als Feststoff isoliert. Der publizierte Syntheseweg ist in Abbildung 8.3 dargestellt. In der vorliegenden Arbeit gelang bei Verwendung von 18-Krone-6

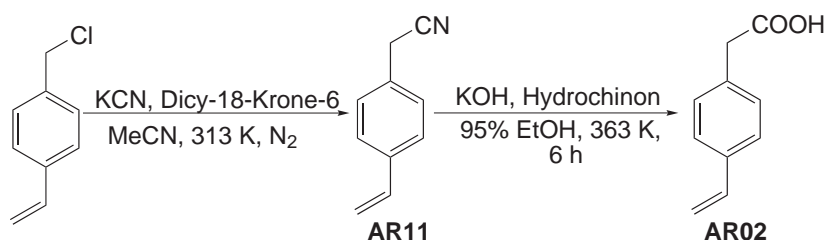


Abbildung 8.3: Literaturbekannte Synthese der Vinylphenylelessigsäure (**AR02**) nach S. Wright.[94]

anstelle des in der Literatur verwendeten Dicyclohexyl-18-Krone-6 die Isolierung von **AR11** nicht. Aufgrund dessen wurden die Synthesebedingungen der Kolbe-Nitril-Synthese nach einer Vorschrift von M. Tahan abgeändert.[95] Das Vinylbenzylchlorid wurde in wässrig-ethanolischer Lösung mit

Cyankali bei 343 K für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und die Cyanoverbindung konnte in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Bildung des Isonitrils aufgrund des ambidenten Charakters des Cyanides und der Verwendung von polaren, protischen Lösungsmitteln wurde dabei nicht beobachtet. Die Hydrolyse zur Carbonsäure **AR02** unter basischen Bedingungen gelang in 96% Ausbeute, bezogen auf die eingewogene Menge an **AR11**, nach der Vorschrift von *S. Wright*.^[94] Der in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführte Syntheseweg ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

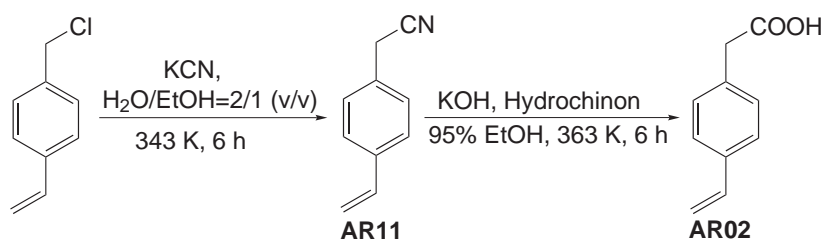


Abbildung 8.4: Durchgeführte Synthese der Vinylphenylelessigsäure **AR05** nach *S. Wright* und *M. Tahan*.^[94], ^[95]

Die *p*-Vinylphenylelessigsäure **AR02** konnte in einer Gesamtausbeute von 96%, bezogen auf die eingesetzte Menge an *p*-Vinylbenzylchlorid, über zwei Stufen als gelber Feststoff erhalten werden.

8.2 Synthese der Dicarbonsäuren

Vinylphenylbernsteinsäure **AR04**, deren Synthese bisher nicht literaturbekannt ist, sollte als Dicarbonsäure die Eigenschaften des Copolymers PBDMA besitzen und als Styrolderivat zudem in einer Pfropfpolymerisation einsetzbar sein. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute wird in Abschnitt 8.2.4 näher erläutert. Die Suche nach ähnlichen Molekülen, die über zwei Carbonsäurefunktionen und ein Styrolgrundgerüst verfügen, lieferte zum einen als reine Carbonsäuren die Vinylphthalsäure und die Vinylbenzylbernsteinsäure und zum anderen Aminosäurederivate, die ausgehend vom Vinylbenzylchlorid dargestellt wurden.

In den nachfolgenden Abschnitten wird die Synthese der Vinylbenzylasparaginsäure (Abschnitt 8.2.1), der Vinylbenzylbernsteinsäure (Abschnitt 8.2.2) und der Vinylphthalsäure (Abschnitt 8.2.3) beschrieben. Die Synthese der Vinylbenzylbernsteinsäure ist patentiert durch die Sherwin-Williams-Company und die Synthese der Vinylphthalsäure mittels *Heck*-Kupplung in einem Patent der BASF AG beschrieben.^[96], ^[97] Aufgrund der strukturellen Unterschiede zur Vinylphenylbernsteinsäure sollten andere chemisch und physikalischen Eigenschaften der Vinylphthalsäure und der Vinylbenzylasparaginsäure erhalten werden, die Einfluss auf die chromatographischen Eigenschaften der erhaltenen Austauscher haben. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Vinylbenzylbernsteinsäure zum eigentlichen Zielmolekül Vinylphenylbernsteinsäure sollte kein alternativer Syntheseweg zum patentierten Verfahren entwickelt werden. Für erste Untersuchungen wurde der publizierte Weg gewählt und das Ionomer einmalig in der EVO-Methode eingesetzt.

8.2.1 Synthese der Vinylbenzylasparaginsäure

L. R. Morris veröffentlichte verschiedene Synthesewege zur Darstellung von einigen Aminosäurederivaten des Styrols unter anderem die der Vinylphenylbernsteinsäure strukturell ähnlichen Vinylphenylasparaginsäure.[98] Die Synthese geht vom Vinylbenzylchlorid aus, das mittels *Gabriel-Synthese* zum primären Amin **AR12** umgesetzt wird.[99] Anschließende Zugabe von Maleinsäurediethylester führt über ein *Michael*-System zum Vinylbenzylasparginsäurediethylester **AR13**. Dieser wird basisch entschützt und man erhält die in Abbildung 8.5 dargestellte Vinylbenzylasparaginsäure **AR14**. Für die Synthese des Styrolaminosäurederivats wurde zum einen die literaturbekannte Syn-

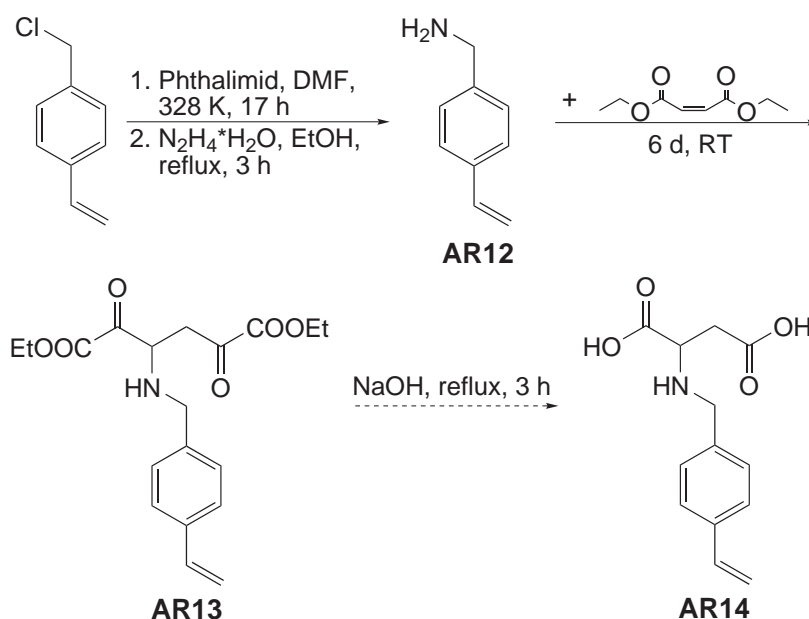


Abbildung 8.5: Darstellung der Vinylbenzylasparaginsäure aus Maleinsäurediethylester nach der Vorschrift von *L. R. Morris*. [98] Die Synthesebedingungen der Edukte wurden für das Vinylbenzylamin von *V. Bertini* und für den Diethylester nach *Fischer* übernommen. [99]

these von *L. R. Morris* bis zur Stufe des Diethylesters durchgeführt. Nach Anbindung an das Polymerharz wurde der Ester basisch entschützt und die erhaltene Vinylbenzylasparaginsäure **AR14** als Kationenaustauscher verwendet. Aufgrund der relativ langwierigen Synthese über fünf Stufen wurde ein alternativer Syntheseweg gesucht. Durch Substitution von Vinylbenzylchlorid mit Asparaginsäure sollte das gewünschte Produkt synthetisiert werden. Aufgrund der Reaktivität des entstehenden sekundärenamins konnte trotz Überschuss der Aminosäure (1,25 eq) laut Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie (ESI: $[M+H] = 366,1$) nur das disubstituierte Produkt isoliert werden, wie es Abbildung 8.6 zu entnehmen ist. Deshalb musste die Synthese von **AR14** weiterhin über die bekannte fünfstufige Sequenz erfolgen. Problematisch für den Einsatz als schwach sauren Kationenaustauscher erweist sich das sekundäre Stickstoffatom im Molekül. Um eine Trennung der Metallkationen zu gewährleisten, werden verdünnte Säuren als Eluenten eingesetzt, d. h. der pH-Wert des Eluenten liegt zwischen 2 und 3. Dabei liegt der Stickstoff als Ammoniumion vor und wirkt deshalb gleichzeitig als Anionenaustauscher. Somit sollte dieses Molekül zu einem zwitterionischen Austauscher führen.

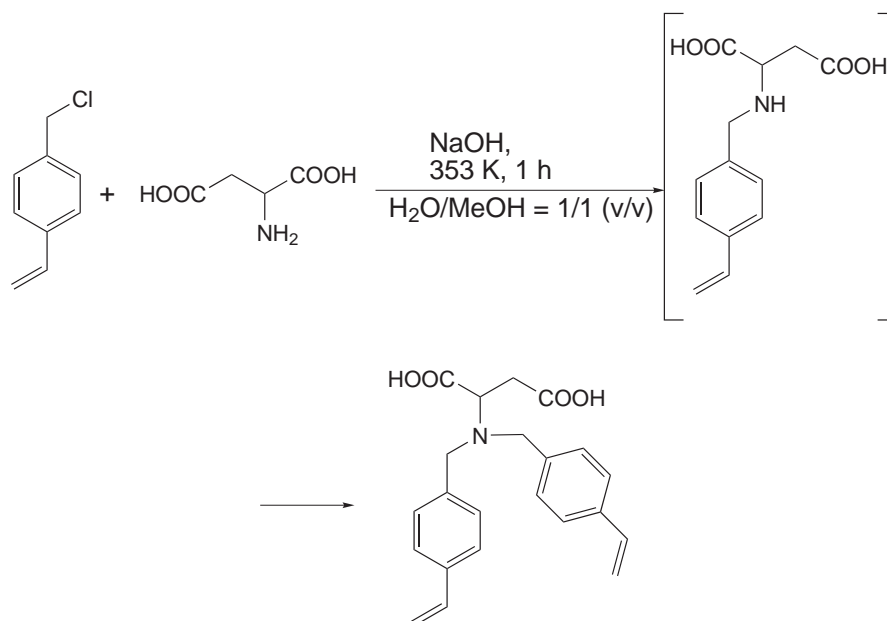


Abbildung 8.6: Versuchte Synthese der Vinylbenzylasparaginsäure mittels nukleophiler Substitution von Vinylbenzylchlorid mit Asparaginsäure.

Erste Versuche wurden mit dem erhaltenen Ionenaustauscher durchgeführt, aufgrund des zwitterionischen Charakters wurde jedoch die Graftpolymerisation nicht optimiert.

8.2.2 Synthese der Vinylbenzylbernsteinsäure

Die Synthese der Vinylbenzylbernsteinsäure erfolgte in Anlehnung an eine Patentvorschrift der Sherwin-Williams-Company aus dem Jahre 1995.[96] Dabei erfolgt die Synthese in drei Stufen ausgehend von Vinylbenzylchlorid und ist in Abbildung 8.7 dargestellt. Unter Schutzgasatmosphäre kann durch nukleophile Substitution mit Triethyl-1,1,2-ethantricarboxylat und Natriumethanolat als Base Triethyl-3-(4-vinylphenyl)propan-1,2,2-tricarboxylat **AR15** erhalten werden. Da die Patentvorschrift keinen vollständigen Umsatz der Edukte ermöglichte, wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Die Entschützung des Triethylesters erfolgte mit Kaliumhydroxid im Basischen. Während in der Patentvorschrift ein Polymerisationsinhibitor zugegeben wurde, um die Entschützung bei erhöhten Reaktionstemperaturen zu ermöglichen, wurde in dem in dieser Arbeit gewählten Weg für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, um eine Kontamination des Produktes mit Inhibitor zu vermeiden. Nach Isolation der 3-(4-Vinylphenyl)propan-1,2,2-tricarbonsäure **AR16** wurde diese direkt in der radikalischen Pfropfpolymerisation eingesetzt, da die dritte Synthesestufe, die Decarboxylierung der Carbonsäure im C1-Abstand, laut Patentvorschrift zu anteiliger Polymerisation des Produktes führte. Es müssten größere Mengen Inhibitor zugesetzt werden, um diese zu verhindern. Während der Funktionalisierung des Trägermaterials mit der Trisäure sollte nach 4 Stunden Reaktionszeit bei 343 K gleichzeitig auch eine Decarboxylierung der dritten Säuregruppe zur gewünschten Dicarbonsäure stattfinden. Die Anwendung der Tricarbonsäure in der EVO-Methode mit gleichzeitiger Decarboxylierung ergab jedoch Ionenaustauschermaterialien mit schlechten Trenneffizienzen.

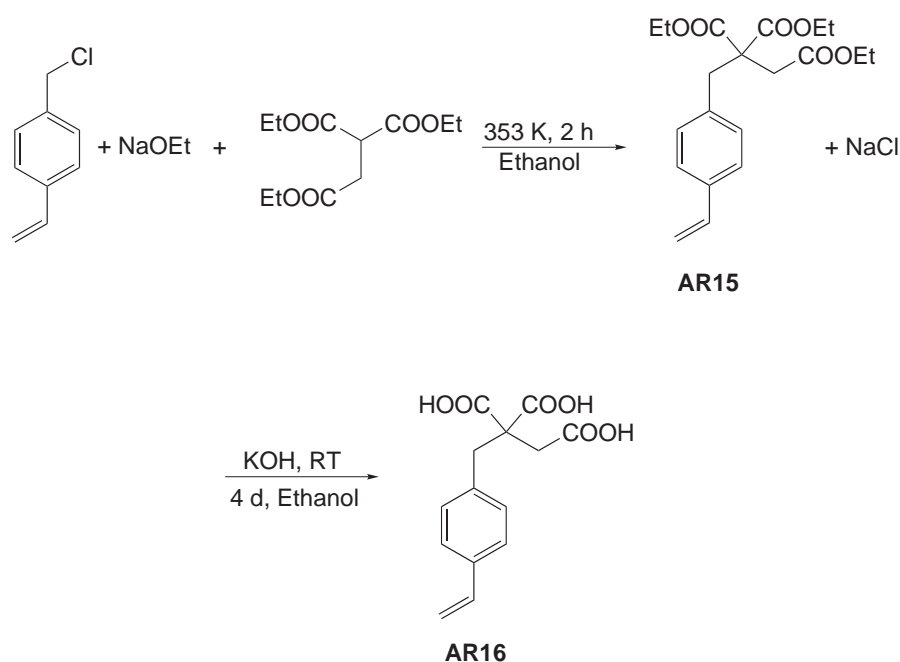


Abbildung 8.7: Modifizierter Syntheseweg zur Darstellung der Vinylbenzylbernsteinsäure.

8.2.3 Synthese der Vinylphthalsäure

Die erste Synthese der Vinylphthalsäure wurde im Jahre von 1962 von *E. Winslow* und *A. Laferriere* veröffentlicht.[100] Dabei gelang die in Abbildung 8.8 aufgeführte Synthese in sechs Stufen, ausgehend vom 1,2,4-Benzentricarbonsäureanhydrid. Dieses wurde mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt und das Chlorid mittels *Rosenmund*-Reaktion zum Aldehyd hydriert. Durch Hydrolyse wird die 4-Formylphthalsäure erhalten, welche durch *Knoevenagel*-Kondensation in die 3,4-Dicarboxyzimtsäure überführt wurde. Die Addition von Bromwasserstoff unter erhöhtem Druck an die Doppelbindung und anschließender Eliminierung lieferte die Vinylphthalsäure in einer Gesamtausbeute von 22%. Aufgrund der langwierigen Synthese und der geringen Gesamtausbeute wurde dieser Syntheseweg nicht verfolgt.

Eine schnellere und einfachere Synthese der Vinylphthalsäure wurde von *S. Rectanus* 1991 in ihrer Diplomarbeit entwickelt. Dabei wurde, beginnend mit Bromphthalsäure, die durch Bromierung von Phthalsäure hergestellt wurde, über eine *Heck*-Kupplung mit Ethylen die Vinylphthalsäure in zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 32% isoliert, vgl. Abbildung 8.9.[101]

Die Synthese wurde 1993 von der BASF AG in einem Patent über Polymerlegierungen dieses Ionomers beschrieben.[97] Syntheseveruche nach dem von *Rectanus* beschriebenen Syntheseweg mit Bromphthalsäureanhydrid statt mit Bromphthalsäure lieferten eine ölige Substanz. Das isolierte Produkt der *Heck*-Kupplung zeigte im ¹H-NMR-Spektrum und im GC-MS-Spektrum keine organischen Verunreinigungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgende Synthese der Vinylphthalsäure **AR04** entwickelt (Abbildung 8.10). Das kommerziell erhältliche Bromphthalsäureanhydrid wurde über eine saure Veresterung nach *Fischer* in den Methylester überführt. Der Bromphthalsäuredimethylester **AR17** wird in

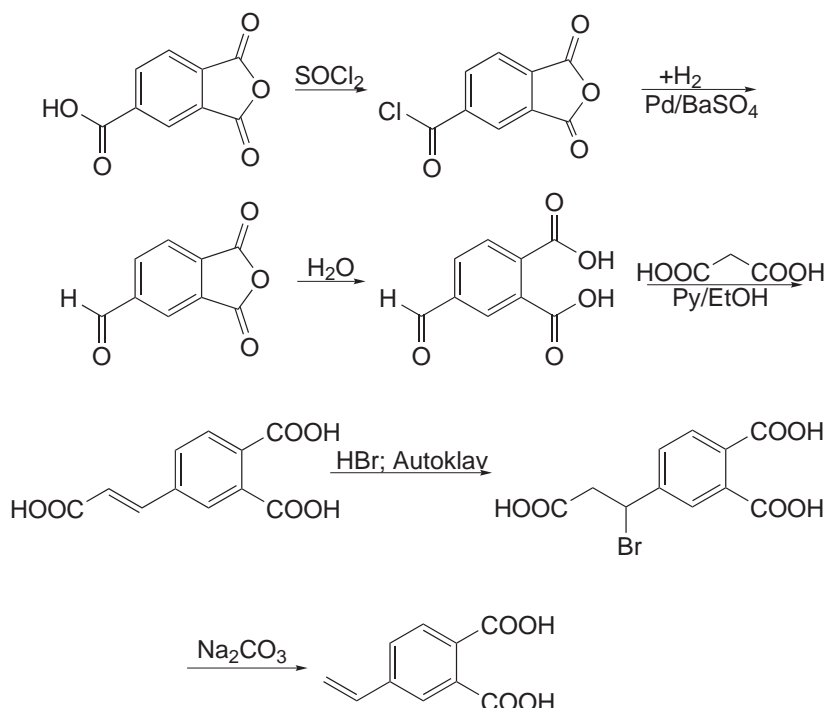


Abbildung 8.8: Erste Veröffentlichung zur Synthese der Vinylphthalsäure von *E. Winslow* und *A. Laferriere*. [100]

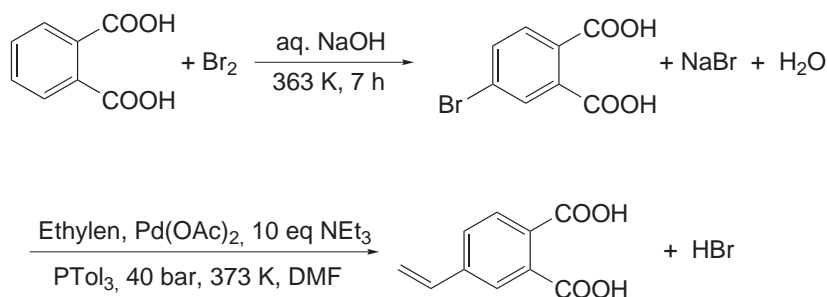


Abbildung 8.9: Patentierte Synthese der Vinylphthalsäure nach *S. Rectanus*. [101]

einer Ausbeute von 67%, bezogen auf das Bromphthalsäureanhydrid, als weißer Feststoff erhalten. Durch eine *Stille*-Kupplung mit Tributylvinylstannan wird die Doppelbindung am Aromaten eingeführt. Die Synthesebedingungen wurden ähnlich denen von der Gruppe um *A. Duchene* durchgeführten *Stille*-Kupplungen gewählt. [102] Die aktive Palladium(0)-Spezies wurde durch Verwendung von Palladiumacetat mit Triphenylphosphin *in situ* erzeugt und mit Tributylvinylstannan bei 353 K 5 Tage in einem Druckgefäß mit einer Ausbeute von 63% zum Vinylphthalsäuredimethylester **AR18** umgesetzt. Eine vollständige Abtrennung des Eduktes war säulenchromatographisch nicht möglich, so dass Bromphthalsäuredimethylester als Verunreinigung in der weiteren Synthese verblieb. Anschließend erfolgte die Entschützung unter basischen Bedingungen mit Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur, dabei fiel das Produkt als weißer Feststoff in Form des Kaliumsalzes aus und wurde durch saure Aufarbeitung in die korrespondierende Säure überführt. Das Zielmolekül, die Vinylphthalsäure **AR04**, wurde mit einer Ausbeute von 84% erhalten. Die gesamte Synthese des Moleküls erfolgte über drei

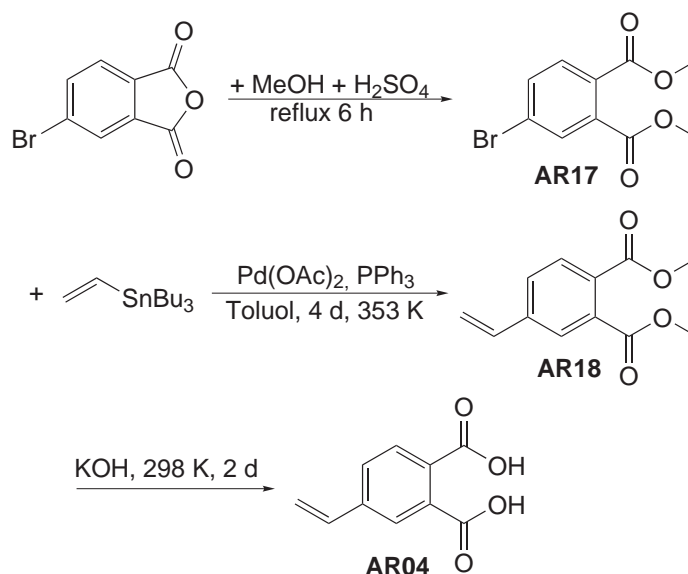


Abbildung 8.10: Durchgeführter Syntheseweg zur Darstellung von Vinylphthalsäure.

Stufen in einer Gesamtausbeute von 35%. Die Isolation des Produktes gelingt dabei deutlich einfacher als nach dem von *Rectanus* patentierten Weg, da nach der Entschützung des Vinylphthalsäuredimethylesters das Produkt als Feststoff isoliert werden kann.

8.2.4 Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure

Für die Vinylphenylbernsteinsäure existieren keine literaturbekannten oder patentierten Synthesewege. Deswegen wurde eine Synthese, die eine saubere Isolierung des Produkts über möglichst wenige Schritte mit günstigen Reagenzien erlaubt, entwickelt.

Prinzipiell sind verschiedene retrosynthetische Ansätze denkbar. Eine Möglichkeit ist die Einführung der Doppelbindung an einer substituierten Phenylbernsteinsäure. Somit werden zuerst die Säuregruppen und anschließend die vinyliche Kohlenstoffbindung synthetisiert, was eine Vereinfachung der Synthese zulassen sollte, da hier die Gefahr der Polymerisation der betreffenden Verbindung möglichst klein gehalten wird. Dieser Weg ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Ausgehend von *p*-Bromphenylacetonitril, wurde durch Substitution des Kaliumsalzes der Chloressigsäure die zweite Carboxylgruppe eingeführt und 3-(4-Bromphenyl)-3-cyanpropionsäure **AR19** erhalten. Anschließend wurde die Nitrilgruppe unter basischen Bedingungen zur Bromphenylbernsteinsäure **AR20** hydrolysiert. Die Synthesebedingungen dieser beiden Schritte waren literaturbekannt und wurden von *M. Makosza* publiziert.[103] Anschließend wurde versucht, durch *Suzuki*-Kupplung ein Biphenylderivat der Vinylphenylbernsteinsäure herzustellen. Die gewählten Syntheseparameter sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Allerdings konnte das gewünschte Produkt unter diesen Bedingungen nicht erhalten werden. Wahrscheinlich verhinderten die Protonen der Carbonsäuregruppen den Transmetallierungsschritt der *Suzuki*-Kupplung. Durch Verwendung eines aktiven Palladiumkatalysators in Gegenwart von Säureprotonen konnte es möglicherweise zur Reduktion der Bromphenylbernsteinsäure zur Phe-

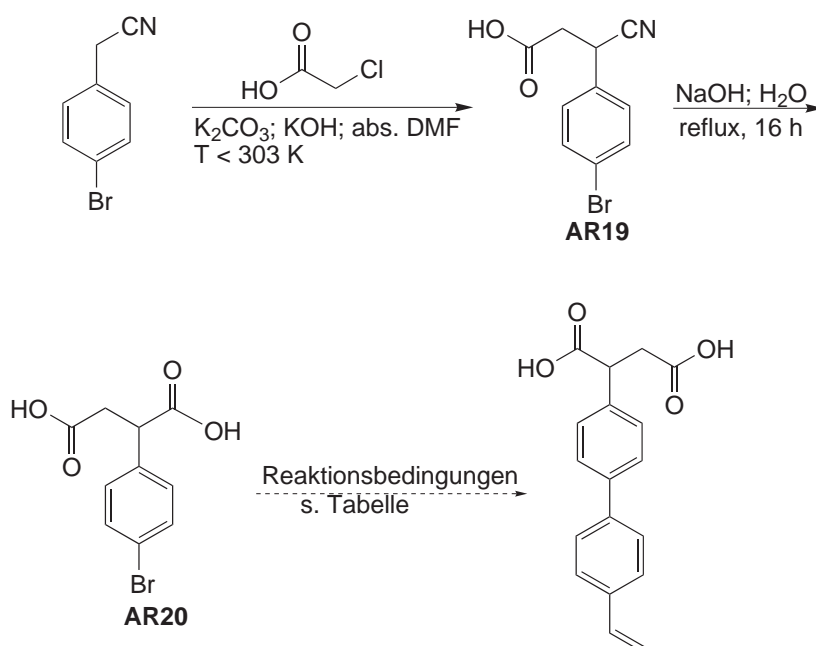


Abbildung 8.11: Versuchte Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure durch Palladium-Kreuzkupplung an Bromphenylacetonitril.

nylbernsteinsäure kommen.

Tabelle 8.1: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Pd-Kreuzkupplungen.

| Versuch | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Kat(Pd(OAc) ₂) (eq) | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Base | NEt ₃ | NEt ₃ | NEt ₃ | CsF | CsCO ₃ | KOtBu |
| Base (eq) | 2 | 2 | 20 | 5 | 5 | 5 |
| Ligand | PPh ₃ | PTol ₃ | PTol ₃ | PPh ₃ | PPh ₃ | PPh ₃ |
| Radikalfänger | Hydrochinon | - | - | - | - | - |
| Reaktionszeit (h) | 40 | 17,5 | 17,5 | 4 | 4 | 4 |
| Temperatur (K) | 383 | 373 | 373 | 353 | 333 | 333 |
| Vinylphenylborons. (eq) | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Bromphenylbernsteins. (eq) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

Da die späte Einführung der Vinylgruppe nicht gelang, wurde im Weiteren versucht das Zielmolekül, ausgehend von Styrolderivaten, darzustellen. Ein denkbarer Syntheseweg ist dabei die Verwendung eines Styrolhalogenids, das die Einführung der Säurefunktion in Form eines Methylesterderivats mittels einer *Michael*-Addition ermöglicht. Die vorgeschlagene Synthese, dargestellt in Abbildung 8.12, verläuft über 2 Stufen. Der erste Schritt besteht in der Herstellung eines *Gilman*-Cuprates aus *p*-Bromstyrol mit Kupferiodid, welches als Dimethylsulfid-Komplex eingesetzt wurde, und *n*-Butyllithium.[104] Anschließend wird Maleinsäurediethylester zugegeben und es sollte eine 1,4-Addition erfolgen. Allerdings konnte nur Edukt isoliert werden, daraufhin wurde diese Syntheseroute

eingestellt.

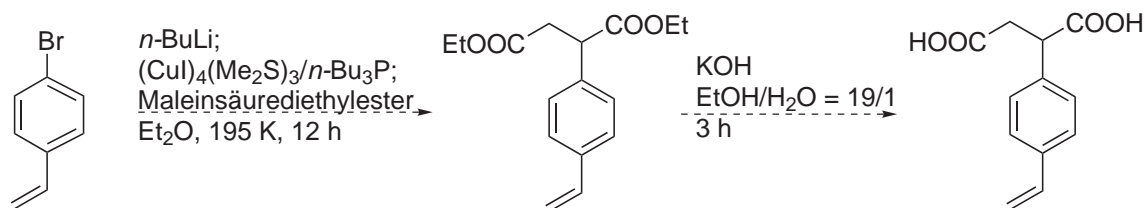


Abbildung 8.12: Versuchte Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure mittels 1,4-Michael-Addition.

Die dritte Synthesemöglichkeit für die Vinylphenylbernsteinsäure besteht darin, durch Substitutionsreaktionen, ausgehend vom Vinylbenzylchlorid, die beiden Carbonsäurefunktionen einzuführen. Hierbei wurde zuerst eine Variante der Synthese von *M. Makosza* durch eine vorangegangene Kolbe-Nitril-Synthese des Vinylbenzylchlorids versucht durchzuführen. Zuerst wurde das Vinylphenylacetonitril **AR11** synthetisiert und anschließend die Substitution mit Chloressigsäure durchgeführt. Dabei konnte allerdings unter Einsatz von Kaliumhydroxid als Base neben dem gewünschten Produkt 3-Cyano-3-(4-Vinylphenyl)propionsäure **AR21** eine unerwünschte Disubstitution beobachtet werden, wie Abbildung 8.13 zu entnehmen ist. Weiterhin konnte keine geeignete Bedingung zur Hydrolyse der Nitrilgruppe gefunden werden. Die variierten Reaktionsparameter sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Die direkte Verwendung von **AR21** in der EVO-Methode und anschließende Hydrolyse mit Kaliumhydroxidlösung der gefropften 3-Cyano-3-(4-Vinylphenyl)propionsäure zeigten nur schlechte Trennungen der Analytionen mit einer zu geringen Auflösung, da die gewählten stark basischen Reaktionsbedingungen wahrscheinlich zusätzlich das Trägermaterial angreifen und somit einen Ionenaustauscher mit schlechter Trennleistung generieren.

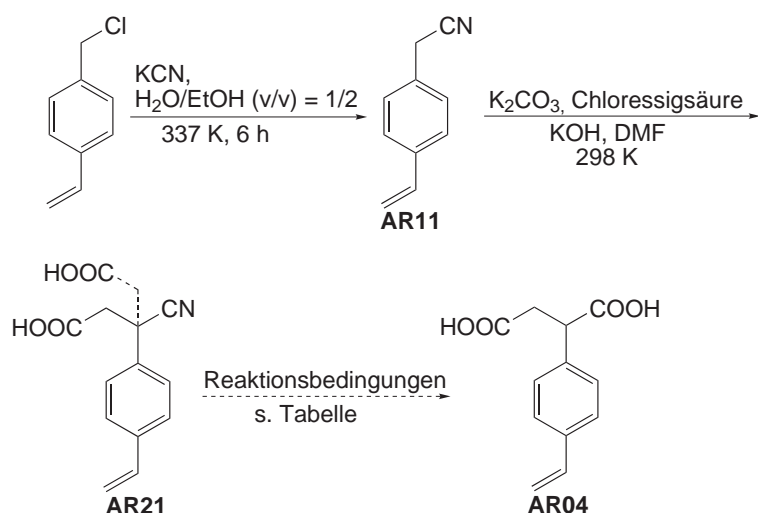


Abbildung 8.13: Versuchte Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure mittels Substitution ausgehend vom *p*-Vinylbenzylchlorid.

Tabelle 8.2: Reaktionsbedingungen der Hydrolyse.

| Versuch | Reagenz | Reaktionszeit | Temperatur |
|---------|--|---------------|------------|
| 1 | wässrige NaOH | 16 h | 363 K |
| 2 | ethanol. KOH | 6 h | 363 K |
| 3 | HCl _{cc} / HAc _{cc} = 10 : 2 (v/v) | 2 h | 363 K |

Die vierte Synthesemöglichkeit besteht, ähnlich wie der zuvor genannte Weg, aus der Einführung der Carbonsäurefunktionalität durch Substitution an *p*-Vinylbenzylchlorid. Allerdings werden zum einen Methylester als Schutzgruppen verwendet und zum anderen Lithiumdiisopropylamid (LDA) im Gegensatz zum Kaliumhydroxid als sterisch anspruchsvolle Base eingesetzt, um die Bildung des unerwünschten zweifach substituierten Nebenproduktes zu unterdrücken. Der Syntheseweg, welcher in Abbildung 8.14 aufgeführt ist, verlief in den ersten beiden Schritten identisch zur Synthese der Vinylphenylessigsäure, anschließend wurde nach der Literaturvorschrift von *S. Wright* ein Methyl-ester, Vinylphenylmethylacetat **AR22**, unter Verwendung von Methyljodid und Kaliumhydrogencarbonat als Base, synthetisiert. Durch Umsatz von *n*-Butyllithium mit Diisopropylamin wurde Lithiumdiisopropylamid erzeugt, mit **AR22** versetzt und das erzeugte Enolat in einer Substitutionsreaktion umgesetzt. Die gesamte Reaktion fand bei tiefen Temperaturen statt (203 - 233 K), so dass keine Polymerisation als Nebenreaktion auftrat. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen führte zu einer Ausbeute von 76% des Vinylphenylbernsteinsäuredimethylesters **AR23**, bezogen auf die Einwage an Vinylphenylmethylacetat. Die unterschiedlichen Reaktionsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Eine Disubstitution, die bei der Substitution mit Chloressigsäure und Kaliumhydroxid

Tabelle 8.3: Reaktionsbedingungen der Substitution von **AR22** mit Brommethylacetat.

| Versuch | Ansatzgröße | Äquivalente Bromessigsäuremethylester | Ausbeute |
|---------|-------------|---------------------------------------|----------|
| 1 | 0,6 mmol | 1,1 eq | 40% |
| 2 | 6 mmol | 1,1 eq | 40% |
| 3 | 36 mmol | 1,1 eq | 12% |
| 4 | 28 mmol | 2,0 eq | 76% |

beobachtet werden konnte, wurde aufgrund der Verwendung einer sterisch anspruchsvollen Base erfolgreich verhindert. Die Synthesebedingungen erbrachten laut polarimetrischer Bestimmung des Drehwertes ein racemisches Gemisch aus *R*- und *S*-Enantiomer. Die anschließende basische Entschützung zur gewünschten Vinylphenylbernsteinsäure **AR04** bei Raumtemperatur mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung führte zu einem weißen Pulver in einer Ausbeute von 85%. Die gesamte Synthese erfolgte in fünf Stufen, ausgehend vom *p*-Vinylbenzylchlorid, mit einer Gesamtausbeute von 48%. Eventuelle Verunreinigungen mit anorganischen Salzen wurden durch ionenchromatographische Untersuchungen bestimmt. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. In der nachfolgenden Abbildung 8.15 sind die ¹H-NMR-Spektren der literaturunbekannten Verbindungen Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester und Vinylphenylbernsteinsäure abgebildet.

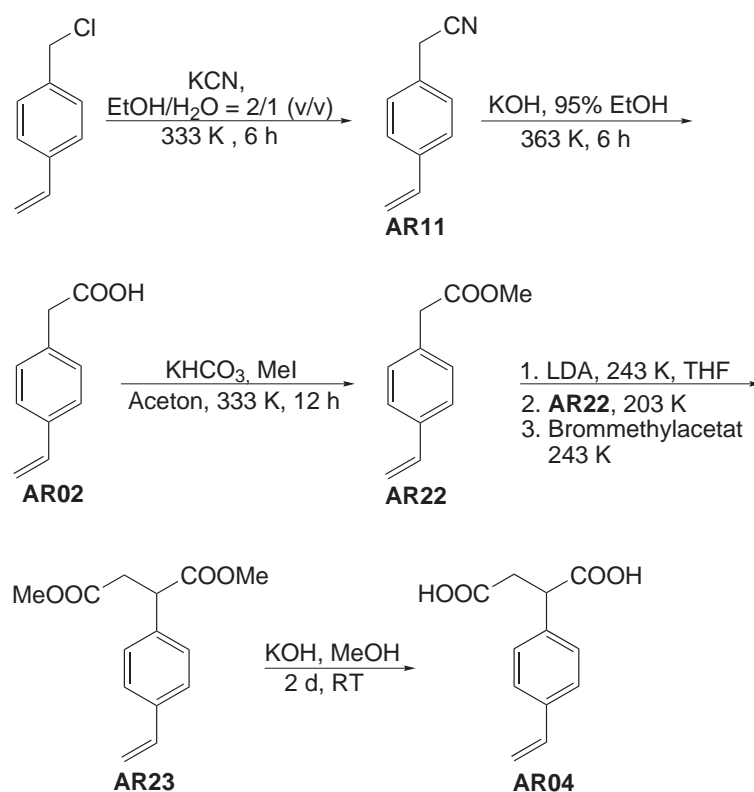


Abbildung 8.14: Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure über 5 Stufen, ausgehend vom Vinylbenzylchlorid.

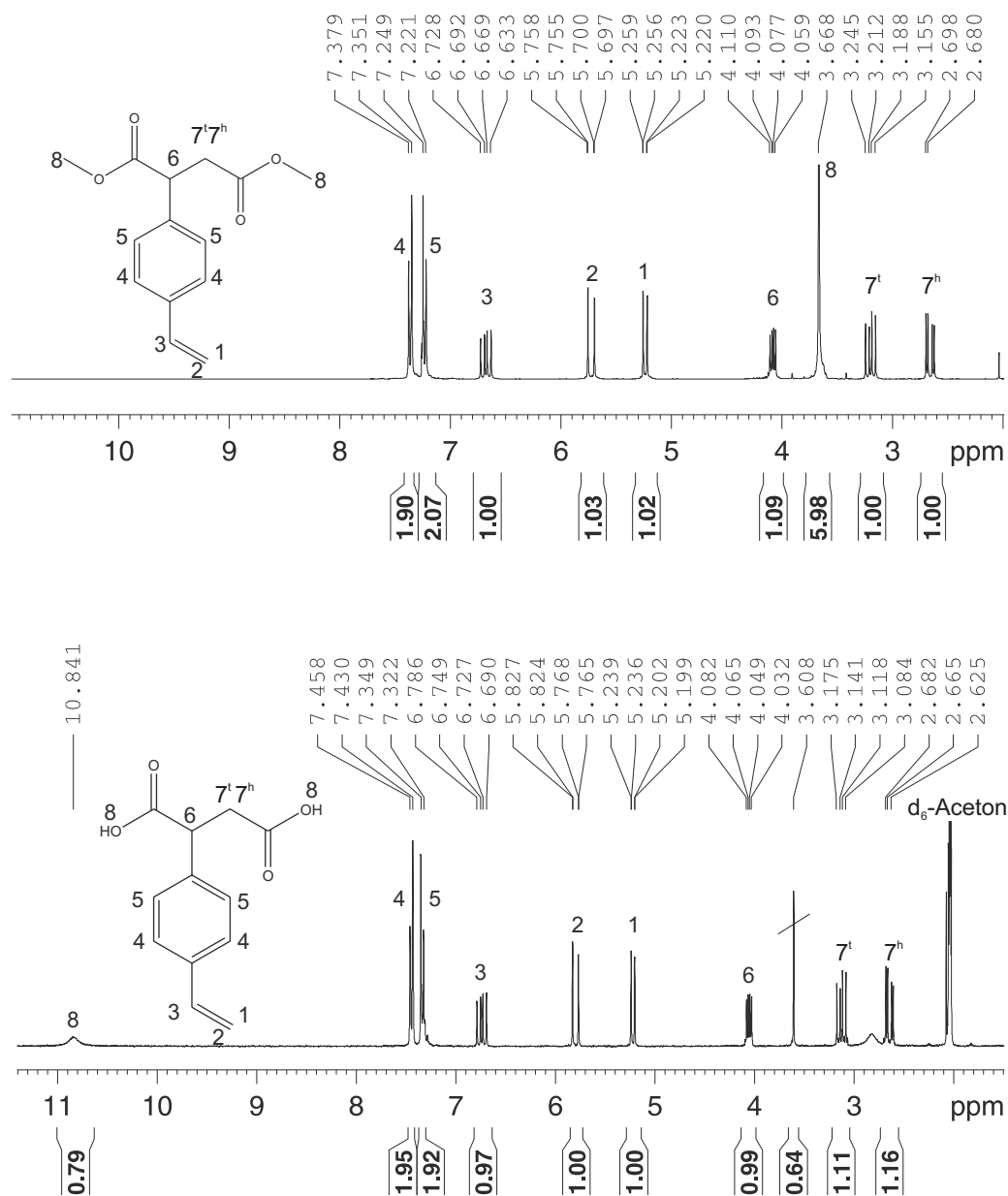


Abbildung 8.15: ¹H-NMR-Spektren von Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester (300 MHz, CDCl₃, 300 K) und Vinylphenylbernsteinsäure (300 MHz, d₆-Aceton, 300 K).

8.3 Synthese der *p*-Vinylbenzylphosphonsäure

Die Synthese von Vinylphenylphosphonsäure wurde nach dem literaturbekannten Syntheseweg, der in Abbildung 8.16 aufgeführt ist, von *D. Massiot* durchgeführt.[105] Dabei wurde unter Verwendung von Vinylbenzylchlorid als Edukt über eine nukleophile Substitution mit Diethylphosphit das Diethyl-*p*-Vinylbenzylphosphonat **AR25** in 85% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage an Vinylbenzylchlorid, erhalten. Durch Überführung des Diethylesters mit Bromtrimethylsilan in einen Silylester wurde eine bessere Abgangsgruppe generiert, die im wässrigen Medium nach vollständiger Entfernung des überschüssigen Silylierungsreagenzes zur *p*-Vinylbenzylphosphonsäure **AR05** hydrolysiert wurde. Nicht umgesetztes Trimethylsilylbromid reagierte nach Zugabe von Wasser zu Bromwasserstoffsäure und Trimethylsilan ab. Die Säure katalysiert die Polymerisation von Styrol, was vermieden werden sollte. Bromwasserstoff wurde deshalb über einen Argonstrom aus der Reaktionslösung entfernt. Die Entschützung erfolgte mit einer Ausbeute von 91%, bezogen auf die eingesetzte Menge von Diethylvinylbenzylphosphonat, und man erhielt die *p*-Vinylbenzylphosphonsäure über zwei Stufen als weißes Pulver in einer Gesamtausbeute von 78%.

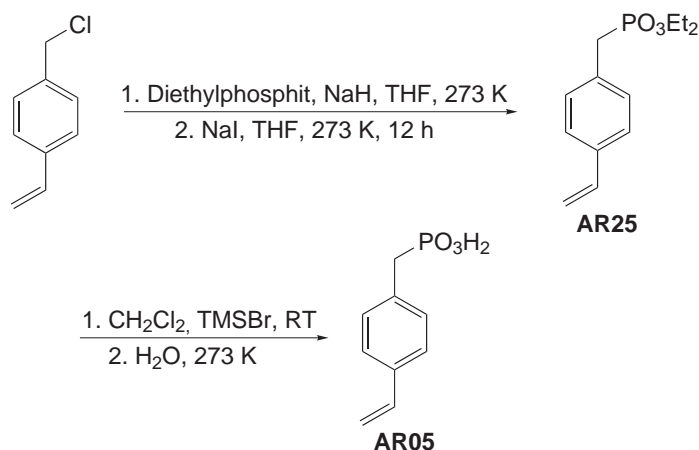


Abbildung 8.16: Literaturbekannte Synthese von *p*-Vinylbenzylphosphonsäure nach *D. Massiot*. [105]

8.4 Zusammenfassung und Ausblick der Synthese

In der vorliegenden Arbeit konnten die gewünschten Verbindungen Vinylbenzoesäure, Vinylbenzylphosphonsäure und Vinylphenylelessigsäure nach Literaturvorschriften in guten Ausbeuten und in den gewünschten Ansatzgrößen isoliert werden. Für die Styroldicarbonsäuren Vinylphenylbernsteinsäure und Vinylphthalsäure wurden neue Synthesewege entwickelt, die über wenige Stufen in akzeptablen bis guten Ausbeuten in den geforderten Ansatzgrößen das gewünschte Produkt lieferten. Des Weiteren wurden durch Einsatz modifizierter Literaturvorschriften die beiden Verbindungen Vinylbenzylasparaginsäure und Vinylbenzylbernsteinsäure synthetisiert.

Für die Darstellung der Moleküle mit Carbonsäuren in Benzylstellung eignet sich insbesondere das

Edukt Vinylbenzylchlorid, welches durch zumeist nukleophile Substitution über mehrere Stufen zum gewünschten Produkt überführt werden kann. Bei der Syntheseführung ist darauf zu achten, dass die vorhandene Doppelbindung zu unerwünschten Polymerisationen bei erhöhten Reaktionstemperaturen oder durch Nebenprodukte wie Bromwasserstoffsäure neigt. Die Polymerisation kann zum einen durch den Zusatz von Inhibitoren wie Hydrochinon verhindert werden. Zum anderen konnten bei Reaktionstemperaturen von unter 340 K keine Polymerisationen beobachtet werden. Dieser Syntheseweg, ausgehend vom Vinylbenzylchlorid, erbrachte die Verbindungen Vinylphenyllessigsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, Vinylbenzylasparaginsäure, Vinylbenzylbernsteinsäure und Vinylphenylbernsteinsäure (vgl. Abbildung 8.17). Für die phenylischen Carbonsäuren wurde eine andere

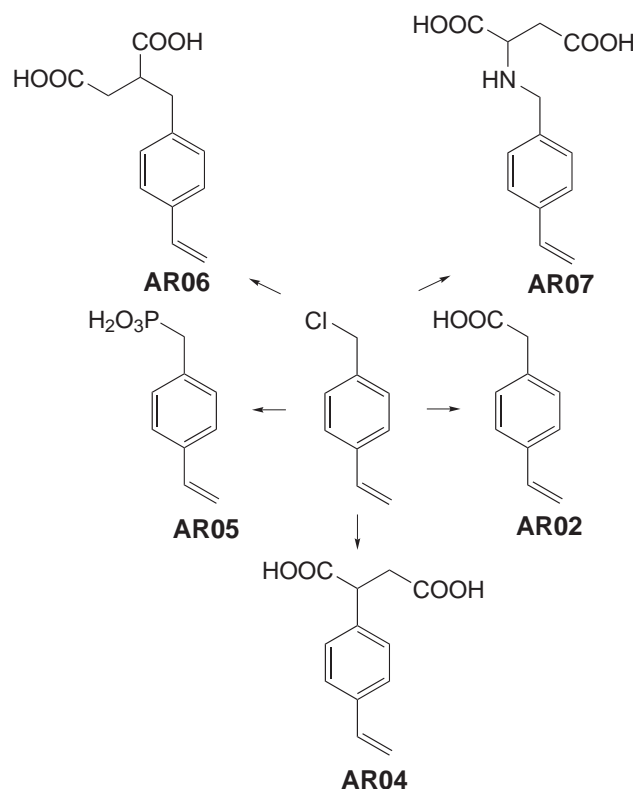


Abbildung 8.17: Synthetisierte Carbonsäuren, die durch Substitution von Vinylbenzylchlorid zu Generierung der Säurefunktionalität dargestellt wurden.

Synthesestrategie gewählt. Als Edukte wurden Arylhalogenide eingesetzt und die Doppelbindung nachträglich eingeführt, wobei für die Synthese der Monocarbonsäure die *Wittig*-Reaktion und für die Darstellung der Vinylphthalsäure die *Stille*-Kupplung gewählt wurde.

Vergleicht man das Molekül Vinylphenylbernsteinsäure mit dem Ausgangscopolymer Polybutadienmaleinsäureanhydrid, zeigt sich, dass eine wichtige Eigenschaft des PBDMA nicht in dem Molekül **AR04** verwirklicht werden kann. Im Copolymer liegen, bedingt durch die *Z*-Konformation der Maleinsäure, alle Carbonsäuregruppen auf einer Seite, so dass tatsächlich alle Austauschereffunktionen in Richtung der mobilen Phasen zeigen. Bei der Vinylphenylbernsteinsäure ist eine relativ freie Rotation gegeben, so dass die Carbonsäuregruppen sowohl *cis*- als auch *trans*-Konformation einnehmen könnten. Dies führt zu einer Verringerung der Austauscherdichte auf dem Trägermaterial, bzw.

die gewünschte 7er-Ringbildung könnte gehindert sein, s. Abbildung 8.18. Die Vinylphthalsäure liegt ausschließlich als *cis*-Isomer vor. In diesem Fall ähnelt die Vinylphthalsäure deutlich mehr dem Copolymer als die Vinylphenylbernsteinsäure. Neben den Komplexbildungseigenschaften ändert sich zudem die Acidität der einzelnen Säuregruppen, bedingt durch den gewählten Spacerabstand und die Konformation der Dicarbonsäure.

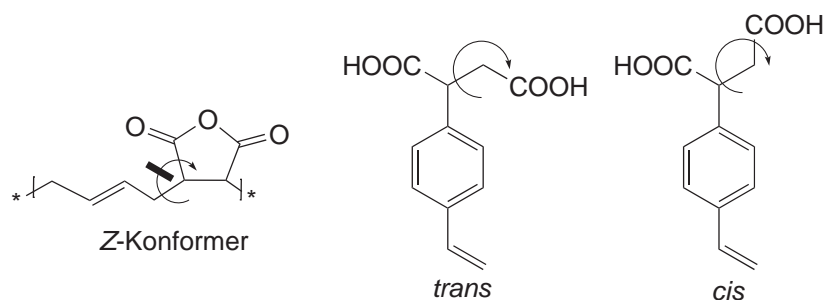


Abbildung 8.18: Vergleich von PBDMA und Vinylphenylbernsteinsäure in Bezug auf die Rotationsmöglichkeiten der Carbonsäurefunktion.

Einen weiteren Einfluss auf die Chelatbildung und -stabilität hat die Ringgröße. Diese sollte im Falle der Bernsteinsäure größer als für die Phthalsäure sein. Während die Anordnung der funktionellen Gruppen in der Vinylphthalsäure aufgrund ihrer strukturellen Gegebenheiten eindeutig definiert ist, kann über die bevorzugte Konformation der Carbonsäuregruppen der Vinylphenylbernsteinsäure das ^1H -NMR-Spektrum einen Aufschluss geben. Die möglichen Konformere der Vinylphenylbernsteinsäure sind in Abbildung 8.19 gezeigt. Betrachtet man die Kopplungskonstanten der vicinalen Kopplung der diastereotopen Wasserstoffatome mit dem Proton am Chiralitätszentrum, so zeigt sich, dass bei einer Kopplung von 9,9 und 5,4 Hz wahrscheinlich die *trans*-Anordnung der Carbonsäuregruppen bevorzugt vorliegt. Durch Verwendung der *Karplus*-Kurve kann man mit den Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen den Abstand, besser gesagt den Winkel dieser Wasserstoffatome berechnen. Dabei ändern sich die 3J -Kopplungen der C-C-Einfachbindungen, also der frei drehbaren Bindungen, mit dem Torsionswinkel Φ . In Tabelle 8.4 sind die Kopplungskonstanten und daraus resultierenden Bindungswinkel von Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester und Vinylphenylbernsteinsäure aufgeführt. Mit Hilfe der ^1H -NMR-Kopplungskonstanten und dem Programm

Tabelle 8.4: Kopplungskonstanten der diastereotopen Protonen von Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester und der freien Säure, bestimmt in d_6 -Aceton an einem 300 MHz Spektrometer bei 300 K.

| | Dimethylester | Freie Säure |
|-----------------|------------------------|------------------------|
| große Kopplung | 10,2 Hz = n. b. | 9,9 Hz = $171,2^\circ$ |
| kleine Kopplung | 5,4 Hz = $138,0^\circ$ | 5,4 Hz = $138,0^\circ$ |

HyperChem ist es zusätzlich möglich, eine Einschätzung der Abstände der Carbonsäuregruppen zueinander zu treffen.[106] Die kalkulierten Abstände für die beiden Dicarbonsäuren sind in Abbildung 8.20 gezeigt. Dabei ergibt sich aufgrund der freien Drebarkeit der Bindung für die gesättigte

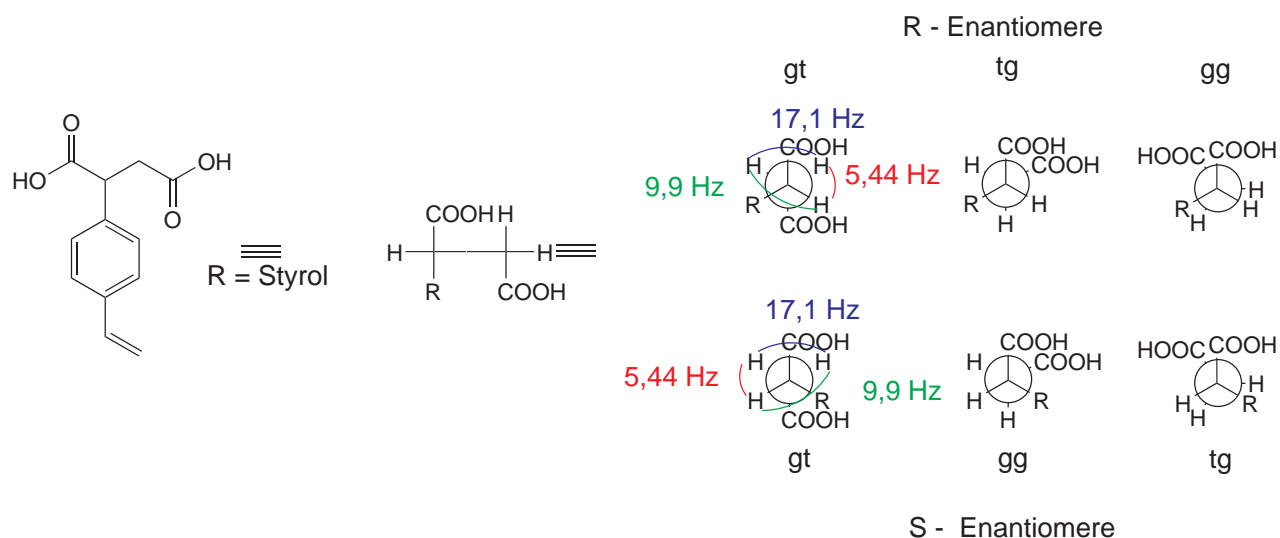


Abbildung 8.19: Newmann-Projektion der Vinylphenylbernsteinsäure mit allen möglichen Enantiomeren.

Dicarbonsäure ein relativ großer Abstandsbereich. Jedoch ist der berechnete minimale Abstand der

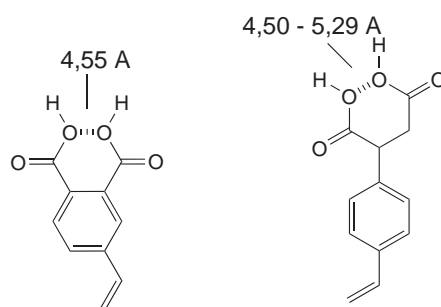


Abbildung 8.20: Kalkulierter Bindungsabstand der Vinylphthalsäure (links) und der Vinylphenylbernsteinsäure (rechts) mit dem Programm *HyperChem*.

Sauerstoffatome der Bernsteinsäure dem Abstand der Sauerstoffatome in der Vinylphthalsäure sehr ähnlich.

Im Hinblick auf die Synthese weiterer Ionomere wäre deshalb für die Austauschfunktion ein Molekül wünschenswert, welches rotationsgehindert ist und so eine *cis*-Anordnung beibehält. Mögliche Moleküle sind die in Abbildung 8.21 dargestellten Verbindungen 2-(2,6-Dialkyl-4-vinylphenyl)bernsteinsäure, 2-(4-Vinylphenyl)maleinsäure und 1,2,3,4-Tetrahydro-6-vinylnaphthalen-1,2-dicarbonsäure. Die in *ortho*-Position substituierte Vinylphenylbernsteinsäure sollte auf identischem Wege herstellbar sein wie das unsubstituierte Molekül, allerdings ist Vinylbenzylchlorid mit Alkylsubstituenten kommerziell nicht verfügbar und bisher in keiner Syntheseveröffentlichung publiziert. Auch für die anderen beiden Moleküle existieren keine publizierten Synthesewege. Ein denkbarer Weg zu Darstellung der 2-(4-Vinylphenyl)maleinsäure wäre durch Addition von Dimethylacetylendicarboxylat an Bromstyrol und anschließender Entschützung. Die Synthese des dritten Moleküls würde ohne die vinyliche Doppelbindung durch *Diels-Alder*-Addition von Maleinsäure und Styrol erfolgen. Da aber die Doppelbindung in diesem Fall erhalten bleiben muss, ist dieser Weg

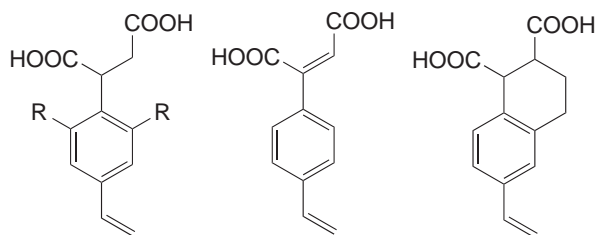


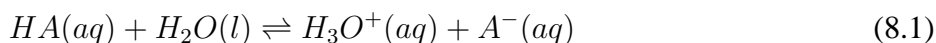
Abbildung 8.21: Mögliche Derivate der Vinylphenylbernsteinsäure, die die freie Drehbarkeit der Austauscherguppen behindern und somit sicherstellen, dass alle funktionellen Gruppen für den Ionenaustausch verfügbar sind mit R = Methyl, Ethyl, *tert*-Butyl.

nicht möglich.

Weitere interessante Moleküle im Bezug auf die Fähigkeit Komplexe mit Alkali- oder Erdalkalimetallionen zu bilden, wären Dicarbonsäuren mit einem geringeren (C1) oder einem größeren (C3) Kohlenstoffabstand. Die Synthese von Vinylphenylmalonsäure führt zu keinem stabilen Produkt, da eine Dicarbonsäure mit einem C1-Abstand zur Decarboxylierung, wie sie in Abbildung 8.44 gezeigt ist, tendiert. Die Herstellung von einem Glutarsäurederivat sollte über einen ähnlichen Syntheseweg wie die Vinylphenylbernsteinsäure möglich sein. Durch die Substitution von Vinylphenylmethylacetat mit Brommethylpropionat und anschließender basischer Entschützung könnte die Verbindung erhalten werden. Diese wäre ähnlich der Iminodiessigsäure durch Bildung eines 8er-Chelatringes besonders geeignet als Ionenaustauscher für die Analyse von Erdalkali- und Übergangsmetallionen.

8.5 Acidität der synthetisierten Säuren

Eine wichtige Kenngröße bei schwach sauren Kationenaustauschern ist die Acidität der funktionellen Gruppen des Ionenaustauschers, welche über den pK_S -Wert definiert ist. Sobald der pH-Wert der mobilen Phase zwei pH-Einheiten niedriger als der pK_S -Wert der funktionellen Gruppe ist, liegen quasi alle Carbonsäuren in der protonierten Form vor. Die resultierende Kapazität eines schwach sauren Kationenaustauschers hängt somit sowohl vom pH-Wert des Eluenten als auch vom pK_S -Wert der funktionellen Gruppe ab.[107] Der pK_S -Wert einer Säure, in der vorliegenden Arbeit sind dabei immer *Brønsted*-Säuren gemeint, ist als negativer dekadischer Logarithmus der *Säurekonstante* K_S definiert.[108] Die Säurekonstante wird aus dem Dissoziationsgleichgewicht zwischen Säure (HA) und Wasser erhalten:



Aus der daraus ermittelten Gleichgewichtskonstante und unter Berücksichtigung, dass nur verdünnte Lösungen eingesetzt werden, ist die Säurekonstante folgendermaßen definiert:

$$K_s = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (8.2)$$

Für eine aromatische Carbonsäure liegt der pK_S -Wert typischerweise im Bereich von 4 bis 4,5.

Unterschiedliche Faktoren üben dabei einen Einfluss auf die Acidität der funktionellen Gruppe aus. Durch den Benzolkern wird ein negativer induktiver Effekt auf die Carbonsäure ausgeübt und führt dabei zu einem niedrigeren pK_S -Wert. Werden allerdings Carbonsäuren in Phenyl- und Benzylstellung verglichen, sollte für die Carbonsäure in Phenylposition eine höhere Acidität aufgrund des stärkeren induktiven Effektes beobachtet werden, welcher allerdings durch den +M-Effekt des Benzolkerns, der im Falle der Vinylphenyllessigsäure nicht existiert, aufgehoben werden kann. Dieser stabilisiert das Säuremolekül und bewirkt eine Destabilisierung der korrespondierenden Base, somit ist es relativ schwierig, eine Vorhersage über die Acidität der verwendeten Styrolmonocarbonsäuren zu treffen.

Bei den Dicarbonsäuren wird durch Einführung einer zweiten elektronenziehenden Gruppe in *o*-Position (Vinylphthalsäure) oder *β*-Position (Vinylphenylbernsteinsäure) eine Senkung des pK_S -Wertes der acideren Säuregruppe vermutet, wohingegen die zweite Carbonsäurefunktion einen pK_S -Wert deutlich oberhalb der Monocarbonsäuren annimmt. Darüber hinaus muss die Isomerie der Dicarbonsäure berücksichtigt werden, da die *Z*/*E*-Isomerie ebenfalls den pK_S -Wert der Carboxylgruppe beeinflusst. Durch eine definierte *cis*-Anordnung der Carbonsäuregruppen kann sich nach Deprotonierung der ersten Säurefunktion ein Monoanion ausbilden, das durch intramolekulare Wasserstoffbrücken aufgrund des gebildeten Carboxylats stabilisiert wird. Dadurch wird ein niedrigerer pK_S -Wert erhalten.[109] Die zweite Deprotonierung wird erschwert, da das entstehende Dianion durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und *Coulomb*-Abstoßungen destabilisiert wird. Die vermuteten sekundären, intramolekularen Wechselwirkungen durch die einzelnen Deprotonierungsschritte sind in Abbildung 8.22 gezeigt. Die Vinylphenylbernsteinsäure ist aufgrund der gesättigten Kohlenstoffbin-

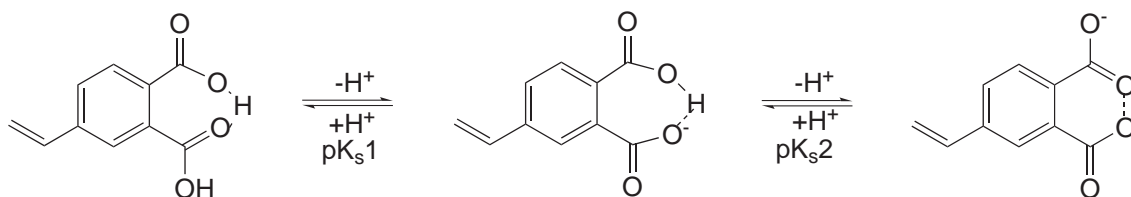


Abbildung 8.22: Vermuteter Einfluss der Isomerie der Vinylphthalsäure auf die Acidität der Carbonsäuregruppen aufgrund stabilisierender und destabilisierender sekundärer Wechselwirkungen. Abbildung nach [109].

dungen zwischen den Säuregruppen frei drehbar und die Carboxylatgruppen werden sich wahrscheinlich *trans* zueinander anordnen.

Der pK_S -Wert war für die in dieser Arbeit eingesetzten Styrolcarbonsäuren nur im Falle der Vinylbenzoesäure publiziert. Die Bestimmung der Säurekonstanten der eingesetzten Carbonsäuren wurde mittels potentiometrischer Titration durchgeführt. Für die Kationenchromatographie ist der pK_S -Wert der Carboxylfunktion im wässrigen Milieu interessant, weil dieser auch für die Kapazität und Trenneigenschaften eines schwach sauren Kationenaustauschers verantwortlich ist. Problematisch erwies sich dabei die Löslichkeit der Styrolcarbonsäuren. Diese sind nur in der Carboxylatform wasserlöslich. Durch Rücktitration des Salzes mit HCl konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Titrations des Ionenaustauschermaterials führen nicht zu dem pK_S -Wert der Austauschergruppen, da neben der Säure-Base-Titration auch ein Ionenaustausch stattfindet. Des Weiteren kann nicht davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert der Lösung dem pH-Wert innerhalb des Ionenaustauschers entspricht.[110]

Aufgrund der auftretenden Probleme wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

Die synthetisierten Styrolerivate wurden in 30%iger Acetonlösung (Konzentration 10 mmol/l) gelöst. Anschließend wurde eine automatische Titration mit einem *Titrand*, Firma Metrohm AG, mit wässriger Natronlauge durchgeführt, welche vorher entgast wurde, um den Einfluss von Kohlenstoffdioxid zu reduzieren. Als Sensor diente eine pH-Glaselektrode. Die Messungen wurden dreimal bei einer thermostatisierten Temperatur von 298 K wiederholt und der Mittelwert berechnet. Die Titrationsgeschwindigkeit wurde mit 0,01 ml/min möglichst gering gewählt.

Die bestimmten pK_S -Werte können aufgrund des gewählten Lösungsmittels nur als Vergleichswerte der eingesetzten Säuren untereinander verwendet werden. Um eine Einschätzung über die theoretische Säurestärke im wässrigen Milieu treffen zu können, wurden die Säurestärken von Carbonsäuren mit bekanntem pK_S -Wert unter identischen Versuchsbedingungen untersucht. Es wurden Maleinsäure, Benzoesäure, Vinylbenzoesäure und Vinylbenzylphosphonsäure eingesetzt und eine lineare Korrelation zwischen den Säurekonstanten in rein wässrigem Milieu (entnommen aus Literaturdaten [88]) im Vergleich zum Aceton-Wasser-Gemisch gefunden, wie es in Abbildung 8.23 sichtbar wird. Dadurch war es möglich, die experimentell ermittelten pK_S -Werte umzurechnen.

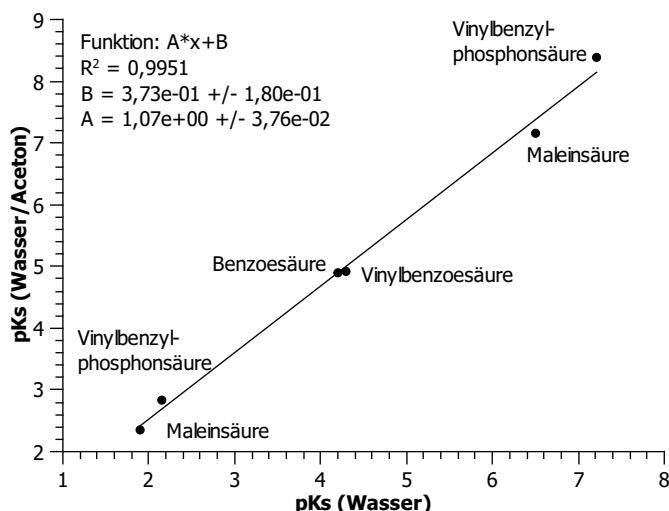


Abbildung 8.23: Beziehung zwischen den pK_S-Werten von Carbonsäuren in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

8.5.1 Vinylbenzoesäure

Die Literaturangabe des pK_S-Wertes für die Vinylbenzoesäure wurde von *C. Johnson* über eine spektrophotometrische Methode bei 298 K mit einem Wert von 4,29 bestimmt.[111] Die strukturell sehr ähnliche Benzoessäure besitzt einen pK_S-Wert von 4,2.[88]

Die Titration der Vinylbenzoesäure in einer 30%igen Acetonlösung erbrachte die in Abbildung 8.24 aufgeführte Titrationskurve.

Am 1. Wendepunkt der Titrationskurve liegen identische Mengen an Säure und korrespondierender

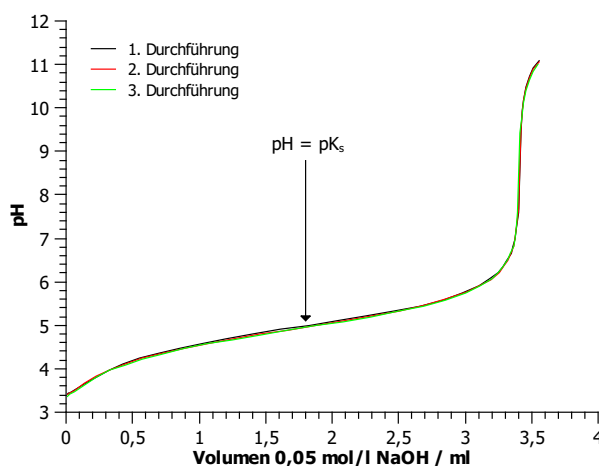


Abbildung 8.24: Bestimmung des pK_S-Wertes von Vinylbenzoesäure mittels potentiometrischer Titration. Konzentration der Probelösung: 10 mmol/l (30/70 = Aceton/H₂O (v/v), Maßlösung: 50 mmol/l NaOH (wässrig), T = 298 K.)

Base vor, deshalb gilt hier pH = pK_S. Für die Vinylbenzoesäure ergab sich ein pK_S-Wert von 4,92 mit einer Standardabweichung von 0,07 im organischen Milieu.

8.5.2 Vinylphenylessigsäure

Publizierte pK_S -Werte der Vinylphenylessigsäure sind nicht verfügbar, die Literaturlatenbank *SciFinder* gibt einen theoretischen pK_S -Wert von $4,32 \pm 0,1$ (wässriges Milieu) an. Für die Vinylphenylessigsäure wurde die gleiche Vorgehensweise wie für die Vinylbenzoesäure gewählt, dabei wird die in Abbildung 8.25 gezeigte Titrationskurve erhalten. Für den pK_S -Wert der Vinylphenylessigsäure

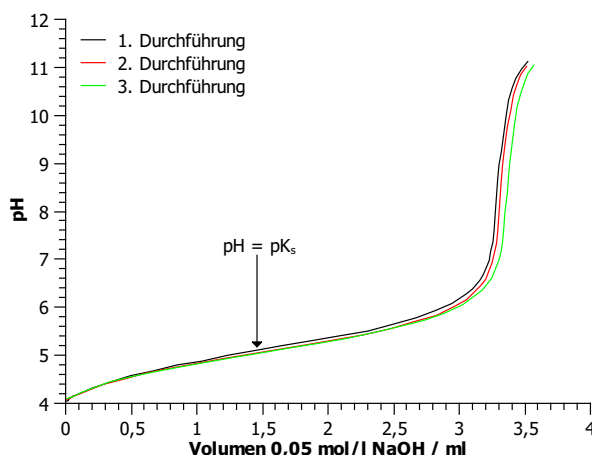


Abbildung 8.25: Bestimmung der Säurekonstante von Vinylphenylessigsäure mittels potentiometrischer Titration. Konzentration der Probelösung: 10 mmol/l (30/70 = Aceton/H₂O (v/v), Maßlösung: 50 mmol/l NaOH (wässrig), T = 298 K.)

resultiert nach dreifach Bestimmung ein Mittelwert von 5,0 mit einer Standardabweichung von $\pm 0,1$ in der Acetonlösung. Nach Verwendung der Geradengleichung aus Abbildung 8.23 ergibt sich ein pK_S -Wert von 4,3 in Wasser mit guter Übereinstimmung zum berechneten pK_S -Wert.

8.5.3 Vinylphenylbernsteinsäure

Die potentiometrische Bestimmung der Acidität der Dicarbonsäuren gestaltete sich schwieriger. Aufgrund zweier überlappender pK_S -Werte und die für Dicarbonsäuren typischen kleinen Sprungpunkte war eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Halbäquivalenzpunkten nicht immer möglich.

I. Alfonso ermittelte mittels potentiometrischer Titration von Phenylbernsteinsäure in einer wässrigen Natriumchloridlösung (0,15 mol/l) bei einer Temperatur von 298 K pK_S -Werte von $3,66 \pm 0,01$ und $5,09 \pm 0,01$.^[112] Für die Vinylphenylbernsteinsäure ergab sich nach identischer Vorgehensweise im Vgl. zu den Monocarbonsäuren die nachfolgende Säure-Base-Kurve (Abbildung 8.26). Dabei konnten aufgrund der überlappenden pK_S -Werte keine genaue Zuordnung der Wendepunkte getroffen werden. Deshalb wurde das Programm *Hyperquad2008* angewendet. Durch Verwendung der literaturbekannten Säurekonstanten der Phenylbernsteinsäure konnte eine Simulation der zu erwartenden Säure-Base-Kurve erhalten werden. Anschließendes Fitten der experimentell ermittelten Werte gegen die simulierte Kurve für die Phenylbernsteinsäure erbrachte für die beiden pK_S -Werte der Vinylphenylbernsteinsäure im organischen Lösungsmittel 4,6 und 6,3.^[113] Nach Umwandlung für eine wässrige Probelösung wurden folgende Werte berechnet 3,9 (pK_{S1}) und 5,4 (pK_{S2}).

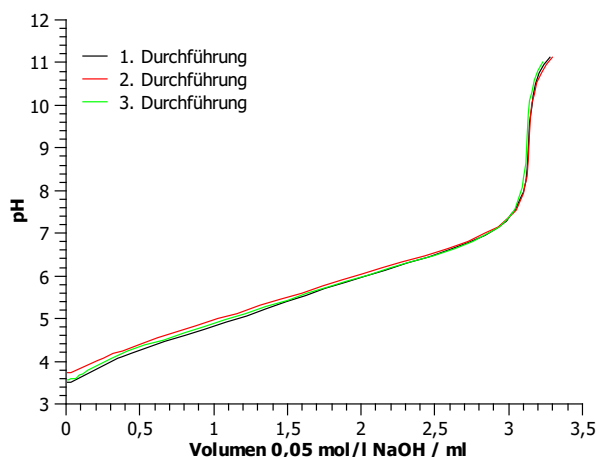


Abbildung 8.26: Bestimmung der Säurekonstante von Vinylphenylbernsteinsäure mittels potentiometrischer Titration. Konzentration der Probelösung: 4,6 mmol/l (30/70 = Aceton/H₂O (v/v), Maßlösung: 50 mmol/l NaOH (wässrig), T = 298 K.)

8.5.4 Vinylphthalsäure

Die pK_S -Werte der *o*-Phthalsäure wurden u.a. von G. Klebe mit 2,96 für die acidere Säurefunktion und 5,40 für die zweite Carboxylgruppe angegeben.[114] Die Titration der Vinylphthalsäure im orga-

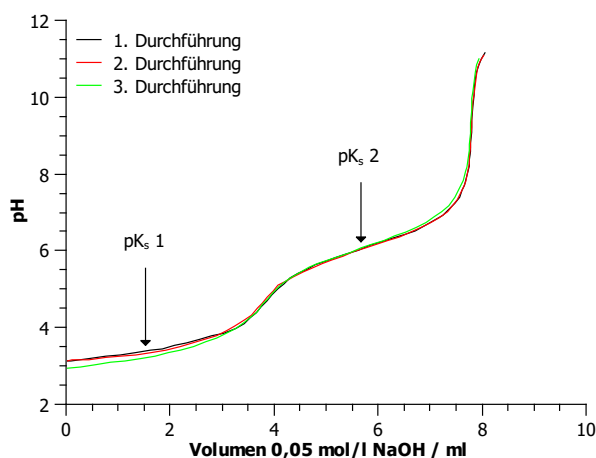


Abbildung 8.27: Bestimmung der Säurekonstante von Vinylphthalsäure mittels potentiometrischer Titration. Konzentration der Probelösung: 8,4 mmol/l (30/70 = Aceton/H₂O (v/v), Maßlösung: 50 mmol/l NaOH (wässrig), T = 298 K.)

nischen Milieu erbrachte folgende pK_S -Werte: 3,28 \pm 0,13 und 6,08 \pm 0,06 (vgl. Abbildung 8.27). Die Umwandlung in den wässrigen pK_S -Wert ergibt 2,7 (pK_{S1}) und 5,2 (pK_{S2}).

8.5.5 Vinylbenzylphosphonsäure

Die Phosphonsäure weist zwei Säuregruppen auf, wovon das erste Proton stark acide ist ($pK_S = 2,0$) und das Zweite mit einem pK_S -Wert von 6,59 eine ähnliche Säurestärke wie Maleinsäure besitzt.

Für die Vinylbenzylphosphonsäure existieren bisher keine literaturbekannten pK_S -Werte. Die Benzylphosphonsäure wurde potentiometrisch u. a. von W. Vogt untersucht.[115] Dabei ergaben sich die pK_S -Werte 2,03 und 7,51. Die potentiometrische Bestimmung der Phosphonsäure ist deutlich einfacher als die Untersuchung der Dicarbonsäuren, da die Titration in rein wässriger Lösung durchgeführt werden kann. Die Titration von Vinylbenzylphosphonsäure in 0,5 mol/l Natriumchloridlösung mit 0,05 mol/l Natronlauge bei einer Temperatur von 298 K ergaben nach fünffacher Bestimmung zwei pK_S -Werte mit $pK_{S1} = 2,12 \pm 0,02$ und $pK_{S2} = 7,07 \pm 0,06$. Die experimentell bestimmte Titrationskurve zeigt deutlich zwei Äquivalenzpunkte. Nach anschließender Anpassung der Messdaten mit dem Programm *Hyperquad2008* an die theoretisch zu erwartenden pK_S -Werte ergaben sich die folgenden Werte: $pK_{S1} = 2,15$ und $pK_{S2} = 7,21$. Die dreimalige Titration in wässriger Acetonlösung ergab folgende Werte: $pK_{S1} = 2,84 \pm 0,12$ und $pK_{S2} = 8,38 \pm 0,02$ (vgl. Abbildung 8.28).

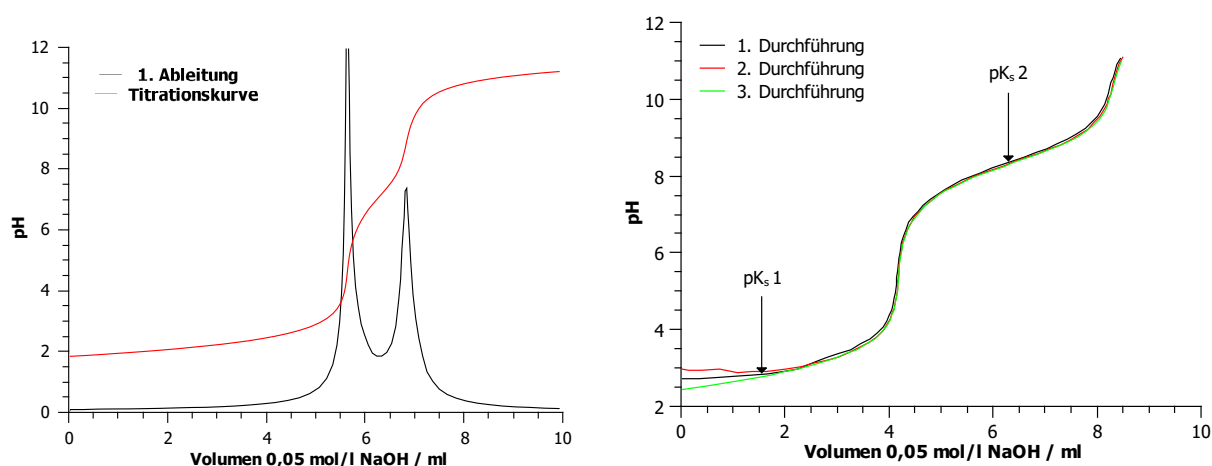


Abbildung 8.28: Potentiometrische Titration zur Bestimmung der pK_S -Werte der Vinylbenzylphosphonsäure im rein wässrigen Milieu (links) und in 30%iger Acetonlösung (rechts) bei 298 K mit 0,05 mol/l Natronlauge. Konzentration der Probelösung: 10 mmol/l.

8.5.6 Zusammenfassung Säurekonstanten

Werden die erhaltenen pK_S -Werte der einzelnen Carbonsäuren verglichen, so erkennt man, dass alle Monocarbonsäuren einen Wert zwischen 4,2 und 4,3 annehmen und damit eine sehr ähnliche Säurestärke aufweisen. Bei den verwendeten Dicarbonsäuren konnte eine Steigerung der Acidität für die erste Säuregruppe beobachtet werden. Der zweite pK_S -Wert befindet sich im Bereich von 5,1 - 5,5. Der Einfluss der starren Konformation von Vinylphthalsäure bewirkt eine zusätzliche Verringerung der ersten Säurekonstante. Für die Phosphonsäure werden pK_S -Werte ähnlich der Maleinsäure erhalten, wie es auch durch die Literaturdaten für die Benzylphosphonsäure zu erwarten war.

Tabelle 8.5: Experimentell bestimmte und literaturbekannte pK_S -Werte der synthetisierten Carbonsäuren in wässrigem Milieu. Die Werte für die mehrprotonigen Säuren waren nicht literaturbekannt. Zum Vergleich mit den experimentell bestimmten Säurekonstanten wurden die pK_S -Werte von Phenylbernsteinsäure, Phthalsäure und Benzylphosphonsäure angegeben. (SD = Styrolderivat, BD = Benzolderivat)

| Verbindung | pK_S 1 (exp.) | pK_S 2 (exp.) | pK_S 1 (Lit.) | pK_S 2 (Lit.) |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Vinylbenzoesäure | 4,3 | - | 4,3 [111] | - |
| Vinylphenylessigsäure | 4,3 | - | - | - |
| Verbindung | pK_S 1 (SD) | pK_S 2 (SD) | pK_S 1 (BD) | pK_S 2 (BD) |
| Vinylphenylbernsteinsäure | 3,9 | 5,4 | 3,7 [112] | 5,1 [112] |
| Vinylphthalsäure | 2,7 | 5,2 | 2,96 [114] | 5,40 [114] |
| Vinylbenzylphosphonsäure | 2,2 | 7,2 | 2,0 [115] | 7,5 [115] |

8.6 Kinetische Untersuchungen des Homopolymerisationsverhaltens der synthetisierten Styrolderivate

Die EVO-Methode erfolgt durch Pfropfen von tensidartigen Ionomeren auf ein Copolymer, bestehend aus Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB). Dabei sollte das eingesetzte Styrolderivat bevorzugt mit dem Copolymer reagieren. Verfügt es jedoch über eine große Homopolymerisationsgeschwindigkeit, so kann es zuerst zur Bildung eines linearen Polymers, bestehend aus dem jeweiligen Ionomer, kommen. Dieses sollte wiederum aufgrund der Kettenlänge und der daraus resultierenden verminderten Reaktivität schlechter mit dem PS-DVB reagieren. Es könnte möglicherweise eine ungewünschte Beschichtung des Trägermaterials stattfinden, dabei entstehen Ionenaustauscher, die einen hohen Staudruck aufweisen. Deswegen ist es von großem Interesse, eine Einschätzung der Homopolymerisationsgeschwindigkeit der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Carbonsäuren treffen zu können, um den optimalen Temperaturbereich für den Funktionalisierungsschritt zu bestimmen.

Für jedes Ionomer sind unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der strukturellen Unterschiede zu erwarten. Je stabiler das gebildete Radikal ist, desto langsamer ist die resultierende Homopolymerisationsgeschwindigkeit. Für die verwendeten Ionomere mit benzyli-scher Säuregruppe ist die Stabilisierung des gebildeten Radikals über zusätzliche mesomere Grenzstrukturen aufgrund der vorhandenen Alkylgruppen denkbar, deshalb wird eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit erwartet. In Abbildung 8.29 ist die zu erwartende Reaktivitätsreihenfolge der unterschiedlichen Monomere aufgeführt. Um eine erste Einschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten treffen zu können, wurden bei einer Reaktionstemperatur von 343 K ^1H -NMR-Spektren (500 MHz) der betreffenden Verbindungen in einem Lösungsmittelgemisch von D_2O und $\text{d}_3\text{-MeOD}$ im Verhältnis 5 zu 1 (v/v) nach jeweils 15 Minuten Reaktionszeit aufgenommen. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass zum einen aus Kostengründen kein deuteriertes Ethanol eingesetzt wurde, wie es als Lösungsmittel in den durchgeführten Graftpolymerisationen vorhanden war. Zum anderen wurde das Reaktionsgemisch nicht gerührt, was eine inhomogene Reaktionsführung zur Folge hat, wie aus dem Reaktionsverlauf, vgl. Abb. 8.30, zu entnehmen ist. Es wird deutlich, dass die Vinylphthalsäure deutlich reaktiver im

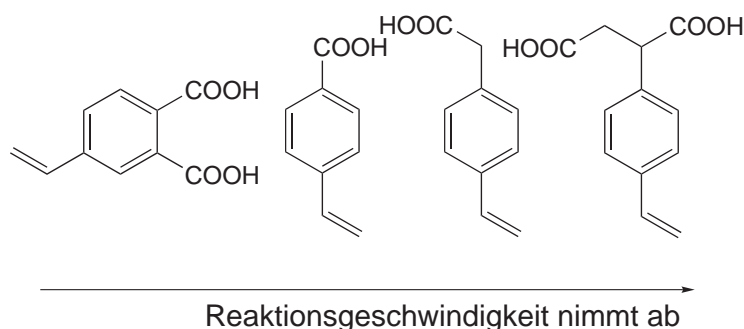


Abbildung 8.29: Erwartete Reaktivität der eingesetzten Styrolcarbonsäuren.

Vergleich zu den anderen Styrolderivaten ist. Auch für die Vinylbenzylphosphonsäure wurde eine

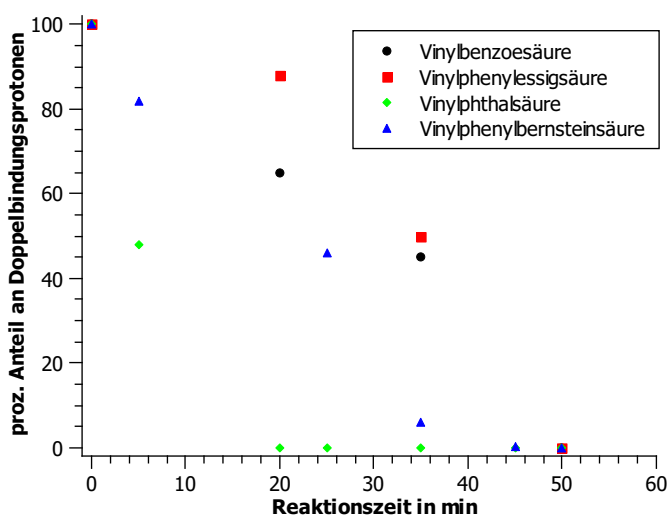


Abbildung 8.30: Untersuchungen der Homopolymerisationsgeschwindigkeiten der verwendeten Styrolcarbonsäuren mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Ionomer und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/1$ (mmol), $\text{D}_2\text{O}/\text{d}_3\text{-MeOD} = 5/1$ (v/v), $T = 343$ K, 500 MHz.

Homopolymerisation unter EVO-Bedingungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnten nach 60 Minuten Reaktionszeit bei einer Temperatur von 343 K keine Doppelbindungssignale detektiert werden, vgl. Abbildung 8.31. Eine exponentielle Abnahme des Monomers konnte anhand der abnehmenden Signalintensitäten der endständigen vinylischen Protonen der Vinylbenzylphosphonsäure beobachtet werden. Alle NMR-Aufnahmen bei erhöhter Temperatur wurden von G. Häde, NMR-Serviceabteilung, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, durchgeführt. Um genauere Einschätzungen der Reaktionsgeschwindigkeiten treffen zu können und physikalische Größen wie Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten oder Aktivierungsenergien zu berechnen, wurde die im Folgenden beschriebene experimentelle Vorgehensweise gewählt:

Das jeweilige Ionomer wurde unter Standard-EVO-Bedingungen (s. Kapitel 6) bei drei verschiedenen Reaktionstemperaturen (333 K, 343 K und 353 K) untersucht. Nach definierten zeitlichen Abständen wurden identische Probenmengen der Reaktionslösung entnommen und diese auf eisgekühltes Reinstwasser gegeben, um die Reaktion zu stoppen. Anschließend wurde der Gehalt der

Styrolcarbonsäure über RP-HPLC mit UV/Vis-Detektion untersucht.

Dabei konnte ein exponentieller Abfall des Monomergehaltes für alle Verbindungen mit zunehmender Reaktionszeit beobachtet werden, wie es für eine radikalische Polymerisation zu erwarten war. Die exponentielle Abnahme der Vinylbenzoesäure ist der Abbildung 8.32, der Vinylphenylelessigsäure der Abbildung 8.33, der Vinylphenylbernsteinsäure der Abbildung 8.34, der Vinylphthalsäure der Abbildung 8.35 und der Vinylbenzylphosphonsäure der Abbildung 8.36 zu entnehmen. Dabei zeigt sich, dass die Moleküle mit einer oder zwei phenylischen Carbonsäuren deutlich reaktiver sind und damit schneller homopolymerisieren als die Styrolverbindungen mit benzyllischen Carboxylgruppen. Die Phosphonsäure zeigte die geringste Reaktivität und sollte somit das stabilste Radikal bilden.

Zur Ermittlung der kinetischen Daten muss zunächst bestimmt werden, welche Reaktionsordnung bezüglich der Verbrauchsgeschwindigkeit der Styrolderivate vorliegt. Im Falle der radikalischen Homopolymerisation wären sowohl eine Reaktion erster Ordnung, wenn einzig die Abhängigkeit der Ionomerkonzentration betrachtet wird, denkbar. Auch eine Reaktion höherer Ordnung ist möglich, wenn sowohl Radikalstarter- als auch Monomerkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Eine Reaktion der ersten Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Reaktanden (A) exponentiell abnimmt, wie aus den nachfolgenden Gleichungen ersichtlich wird. Für die Verbrauchsgeschwindigkeit des Ionomers ergibt sich die Differentialgleichung 8.3. Nach Lösung dieser wird der schon erwähnte exponentielle Zusammenhang zwischen Ionomerkonzentration und Geschwindigkeitskonstante 8.4 erhalten.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (8.3)$$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (8.4)$$

Die exponentielle Abnahme des Edukts ist für alle verwendeten Styrolcarbonsäuren zu beobachten, somit kann bei einem stöchiometrischen Einsatz von Kaliumperoxodisulfat und Monomer im gewählten Temperaturbereich von einer Reaktion erster Ordnung bezüglich des Monomers ausgegangen werden.

Für eine exakte Bestimmung müssen die Geschwindigkeitsgesetze der in Kapitel 4 bereits erwähnten Elementarreaktionen einer radikalischen Polymerisation bestimmt werden.

Im ersten Schritt, dem Zerfall des Initiators, bildet sich aus dem Initiatormolekül, in diesem Fall Kaliumperoxodisulfat, zwei Sulfatradikale. Für den Zerfall von Peroxodisulfat gilt vereinfacht eine Reaktion 1. Ordnung.[116] Die Sulfatradikalanionen reagieren mit Wasser zu Hydrogensulfat und einem Hydroxidradikal. Dieses kann durch Reaktion mit einem weiteren Hydroxidradikal zu Wasser und Sauerstoff disproportionieren. Nach *R. Winschel* ergibt sich bei einer Reaktionstemperatur von $T = 343 \text{ K}$ in wässrigen Medium zur Polymerisation von Styrol eine Zerfallskonstante von $7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, was einer Halbwertszeit von 165 Minuten entspricht.[117]

Die Initiatorkonzentration $[I]$ wird während der Reaktion als konstant angenommen.

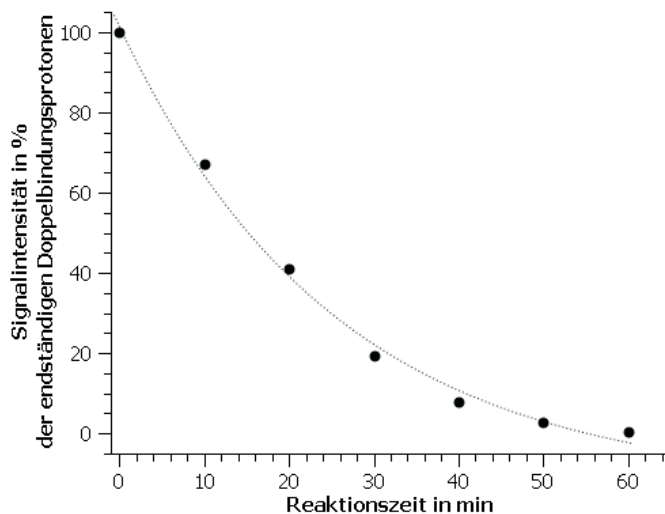


Abbildung 8.31: Untersuchung der Homopolymerisationsgeschwindigkeit von Vinylbenzylphosphonsäure bei einer Reaktionstemperatur von 343 K. Messbedingungen: 500 MHz, D_2O/d_6 -Aceton = 4/1 (v/v), Vinylbenzylphosphonsäure/Kaliumperoxodisulfat = 1/1 (mmol).

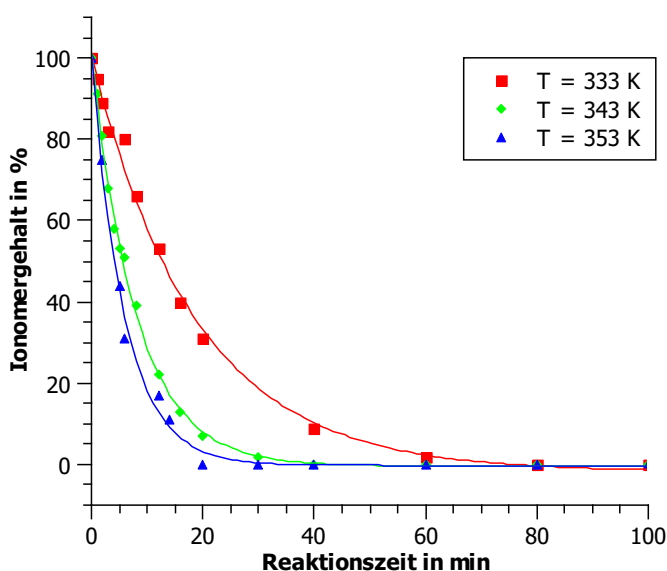


Abbildung 8.32: Exponentielle Abnahme des Gehaltes an Vinylbenzoesäure unter EVO-Homopolymerisationsbedingungen. HPLC-Bedingungen: Wellenlänge: 254 nm, T: 317 K, Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer = 40/40/20 (v/v/v), Fluss: 1 ml/min, Säule: RP-C18 (Discovery).

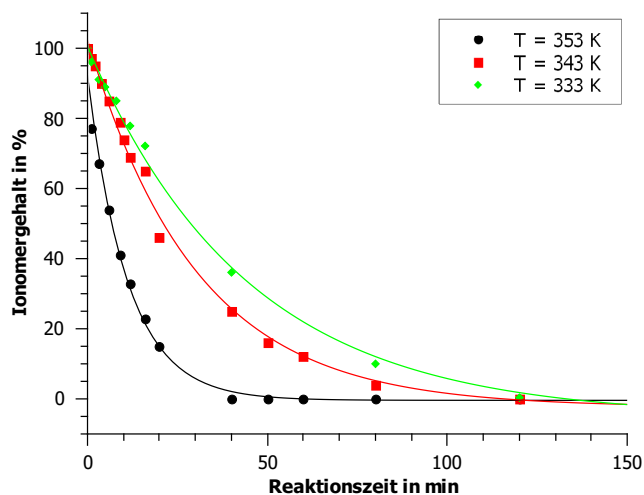


Abbildung 8.33: Exponentielle Abnahme des Gehaltes an Vinylphenyllessigsäure unter EVO-Homopolymerisationsbedingungen. HPLC: Wellenlänge: 254 nm, T: 317 K, Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer = 40/40/20 (v/v/v), Fluss: 1 ml/min, Säule: RP-C18 (Discovery).

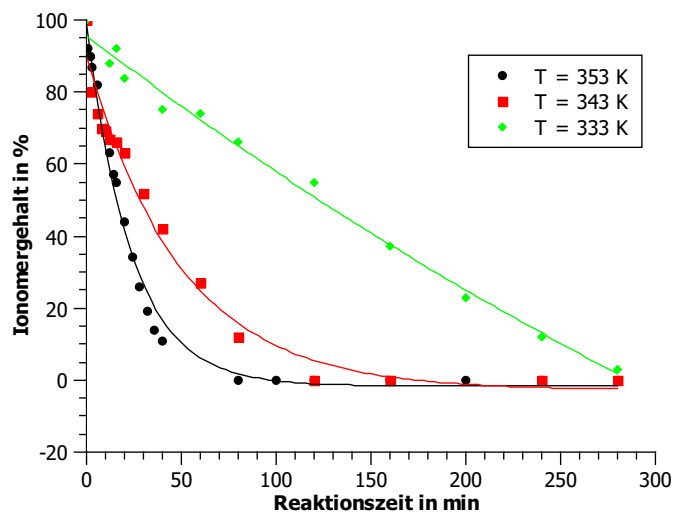


Abbildung 8.34: Exponentielle Abnahme des Gehaltes an Vinylphenylbernsteinsäure unter EVO-Homopolymerisationsbedingungen. HPLC: Wellenlänge: 254 nm, T: 317 K, Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer = 40/40/20 (v/v/v), Fluss: 1 ml/min, Säule: RP-C18 (Discovery).

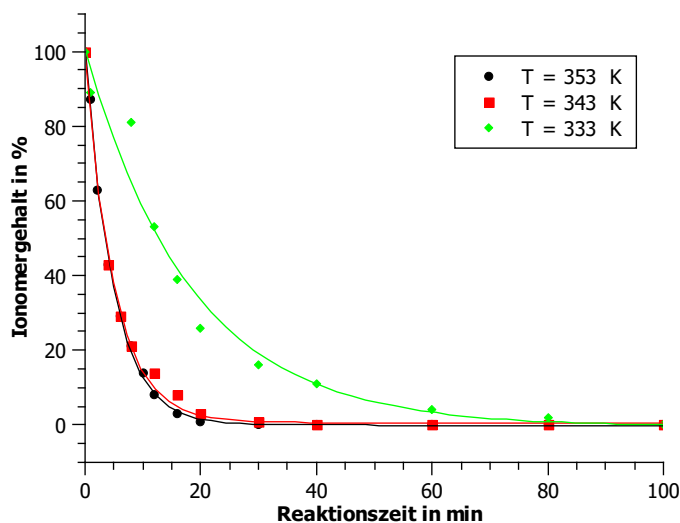


Abbildung 8.35: Exponentielle Abnahme des Gehaltes an Vinylphthalsäure unter EVO-Homopolymerisationsbedingungen. HPLC: Wellenlänge: 254 nm, T: 317 K, Eluent: Acetonitril/Wasser/Phosphatpuffer = 40/40/20 (v/v/v), Fluss: 1 ml/min, Säule: RP-C18 (Discovery).

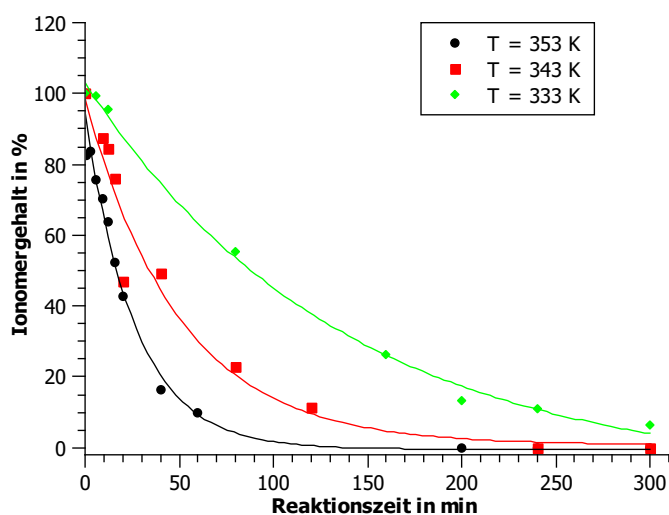


Abbildung 8.36: Exponentielle Abnahme des Gehaltes an Vinylbenzylphosphonsäure während einer Homopolymerisation unter EVO-Bedingungen, bestimmt mittels Photometrie bei einem Absorptionsmaximum von 253 nm.

Vereinfacht wird für die Lösung aller Differentialgleichungen der Elementarreaktionen die Annahmen getroffen, dass während der Reaktion ein stationärer Zustand, bei dem Radikalverbrauch und Radikalbildung gleich groß sind, erreicht wird. Der Verbrauch an gebildeten Sulfatradikalen ist dann identisch zur Verbrauchsgeschwindigkeit der Kettenradikale und für den stationären Zustand gilt:

$$[SO_4 - R - COOH_j] = \left(\frac{2fk_{Initiierung}}{k_{Abbruch}} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (8.5)$$

Die mittlere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p ist in Gleichung 8.6 aufgeführt. Diese ist über drei Geschwindigkeitskonstanten der Initiierungs-, der Abbruchs- und der Wachstumsreaktion definiert, die jedoch nur sehr aufwendig zu bestimmen sind. Deswegen werden diese als Gesamtkonstante K_{app} zusammengefasst.

$$R_p = -\frac{d[R - COOH]}{dt} = K_{app}[K_2S_2O_8]^{1/2}[R - COOH] \quad (8.6)$$

Die Gleichung 8.6 zeigt, dass die Monomerkonzentration direkt proportional zur Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation ist und sich für die Initiatorkonzentration eine quadratische Abhängigkeit ergibt. Die Initiatorkonzentration wird als konstant angenommen, so dass ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bzw. eine Polymerisationsgeschwindigkeit 1. Ordnung bezüglich der Konzentration an Monomer resultiert:

$$-\frac{d[R - COOH]}{dt} = K_{app}[R - COOH] \quad (8.7)$$

Aufgrund dieser Näherung wurden alle weiteren Ermittlungen der kinetischen Größen unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Styrolcarbonsäuren durchgeführt. Da in diesem Kapitel ein Vergleich der verschiedenen Styrolcarbonsäuren getroffen werden sollte, und das Radikalstarter/Monomerverhältnis (1:1) für alle weiteren Versuche konstant gehalten wurde, konnte der Einfluss des Kaliumperoxodisulfats vernachlässigt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Ionomere wurde durch Auftragung des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses des Ionomeranteils nach einer bestimmten Reaktionszeit t zum Anfangsgehalt des Ionomers gegen die Zeit t bestimmt. Aus der Steigung der resultierenden Geraden wird die Geschwindigkeitskonstante des Ionomers für die entsprechende Reaktionstemperatur erhalten. Für alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergab sich kein ideales lineares Verhalten, so dass anhand der ermittelten Werte ausschließlich ein Vergleich der Ionomere untereinander möglich ist und Aussagen über die Reaktivität der Ionomere innerhalb der EVO-Methode getroffen werden können. Zur Optimierung müssten die kinetischen Bestimmungen bei zusätzlichen Reaktionstemperaturen erfolgen und die Probennahme z.B. durch eine *online*-Detektion während der eigentlichen Homopolymerisation ersetzt werden, um Fehlerquellen auszuschließen. Die jedoch wichtigste Ursache für das Abweichen vom ideal linearen Verhalten ist in der Wahl des Reaktionsmediums und des verwendeten Radikalstarters zu suchen. Die Homopolymerisationsexperimente sollten identisch zu

den Syntheseparametern der EVO-Methode gehalten werden, deswegen wurde in einem ungepufferten Medium gearbeitet. Durch Verwendung des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat entsteht durch Reaktion des Sulfatradikals mit Wasser Hydrogensulfat, was als Säure wirkt. Somit sinkt der pH-Wert der Reaktionslösung während der Polymerisation. Der Zerfall des Radikalstarters ist jedoch wiederum vom pH-Wert der Lösung und der Ionenstärke abhängig, so dass sich die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators während der Reaktion ändert und die Radikalausbeute abnimmt.[117] Damit verändert sich auch die Geschwindigkeit der Homopolymerisation.

Die Auftragung des natürlichen Logarithmus des existierenden Ionomers gegen die Reaktionszeit ist für das Molekül Vinylbenzoesäure für die Reaktionstemperaturen von 333 K bis 353 K in Abbildung 8.37 aufgeführt. Für die Vinylphenylelessigsäure wurde aus der nachfolgenden Abbildung 8.38 für die Reaktionstemperaturen 353 K, 343 K und 333 K die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Das Ionomer Vinylphenylbernsteinsäure reagierte mit der kleinsten Homopolymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den anderen Carbonsäurederivaten, vgl. Abbildung 8.39. Die Vinylphthalsäure sollte ausgehend von den NMR-Messungen das reaktivste Monomer sein, welches über die größten Geschwindigkeitskonstanten verfügt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind der Abbildung 8.40 für 353 K, 343 K und 333 K zu und die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Vinylbenzylphosphonsäure der Abbildung 8.41 zu entnehmen.

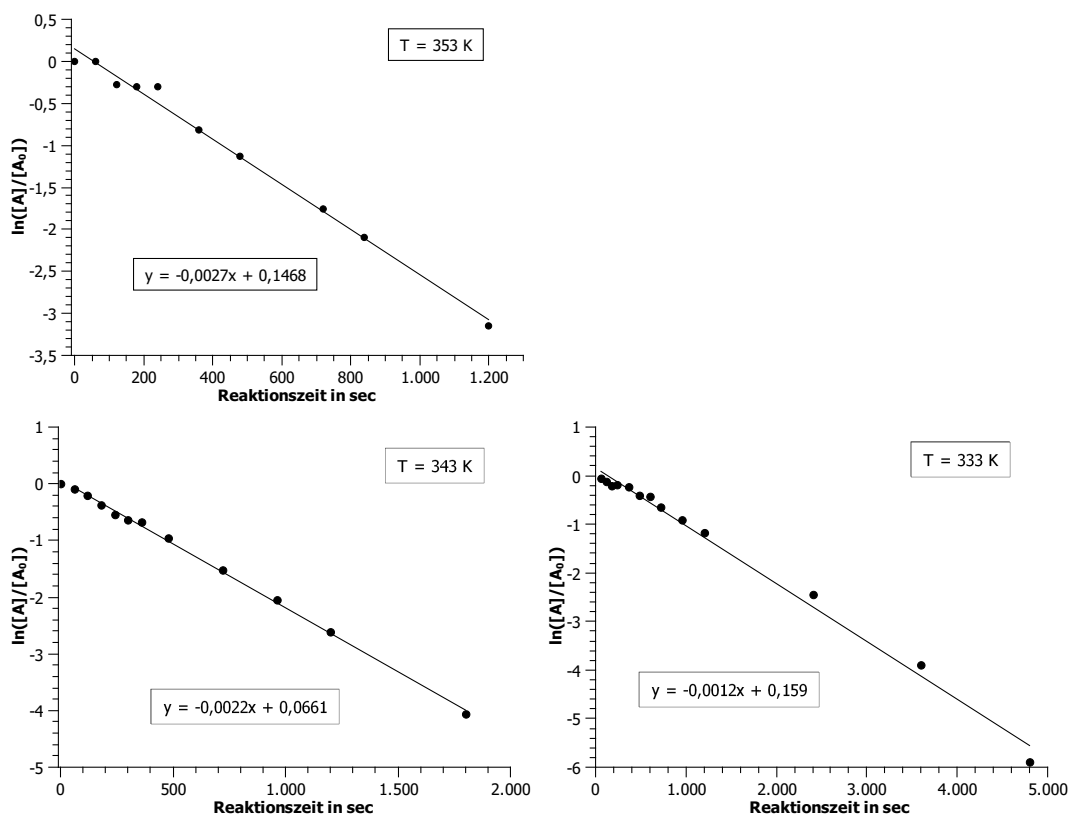


Abbildung 8.37: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für Vinylbenzoesäure bei einer Reaktionstemperatur von $T = 353$ K (links oben), $T = 343$ K (links unten) und $T = 333$ K (rechts unten).

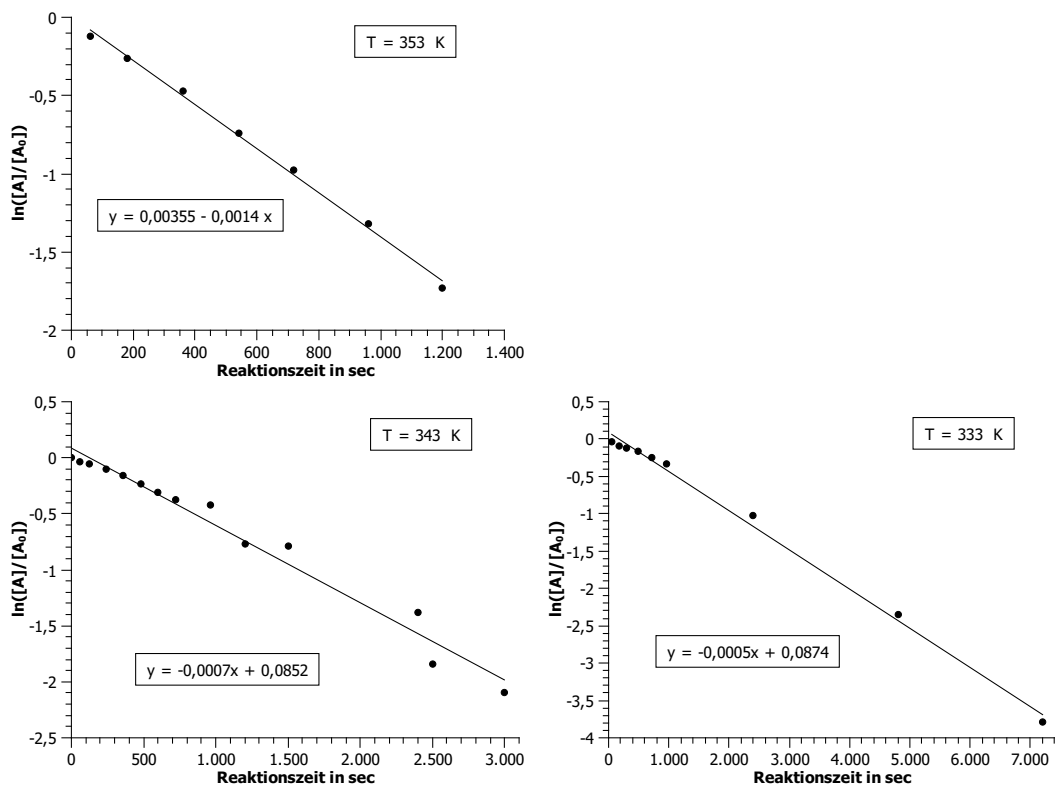


Abbildung 8.38: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für Vinylphenyllessigsäure bei einer Reaktionstemperatur von $T = 353$ K (links oben), $T = 343$ K (links unten) und $T = 333$ K (rechts unten).

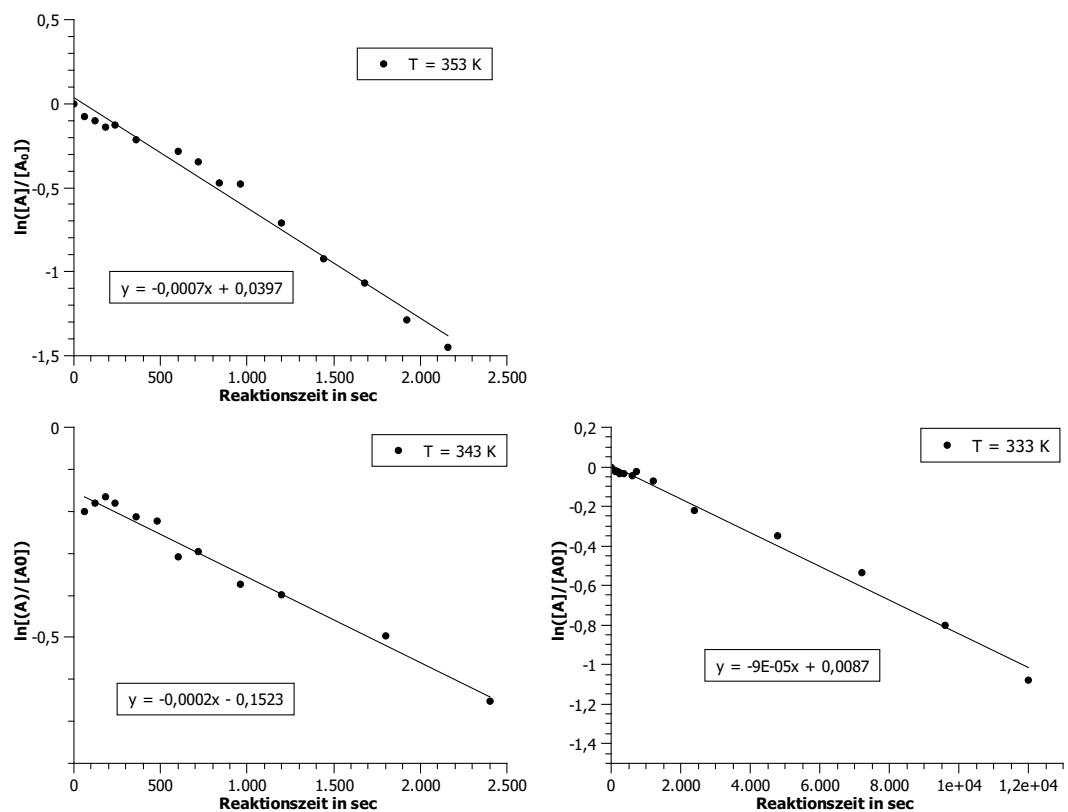


Abbildung 8.39: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für Vinylphenylbernsteinsäure bei einer Reaktionstemperatur von $T = 353\text{ K}$ (links oben), $T = 343\text{ K}$ (links unten) und $T = 333\text{ K}$ (rechts unten).

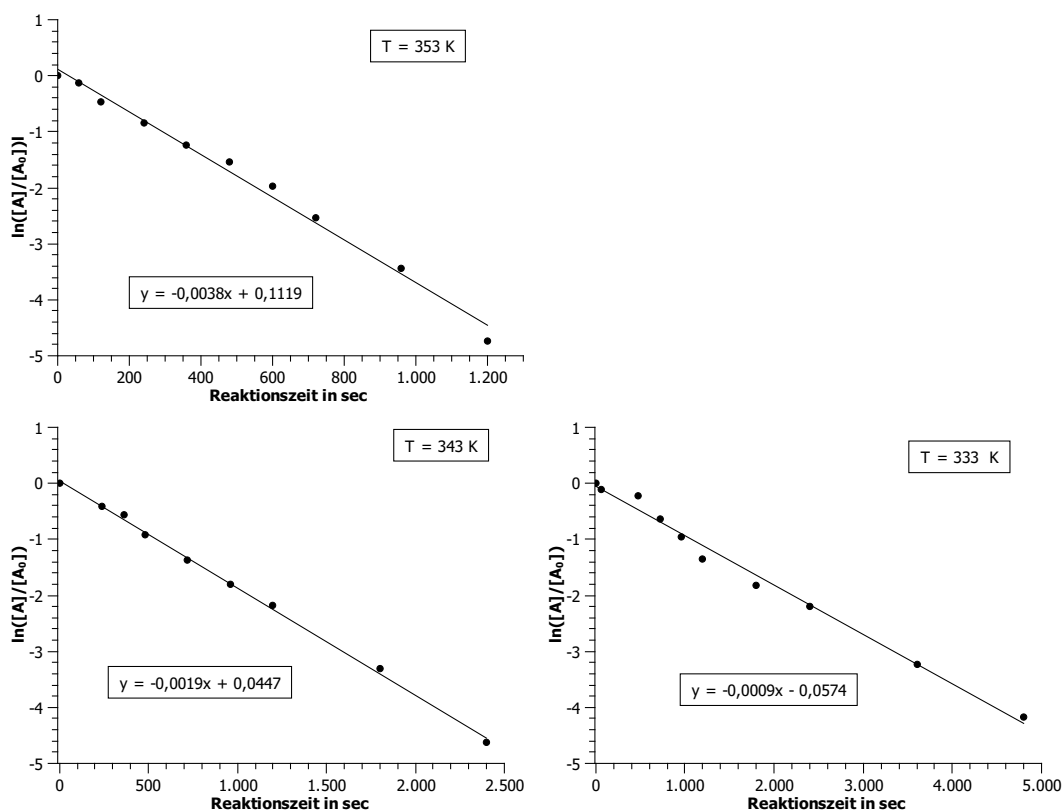


Abbildung 8.40: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für Vinylphthalsäure bei einer Reaktionstemperatur von $T = 353\text{ K}$ (links oben), $T = 343\text{ K}$ (links unten) und $T = 333\text{ K}$ (rechts unten).

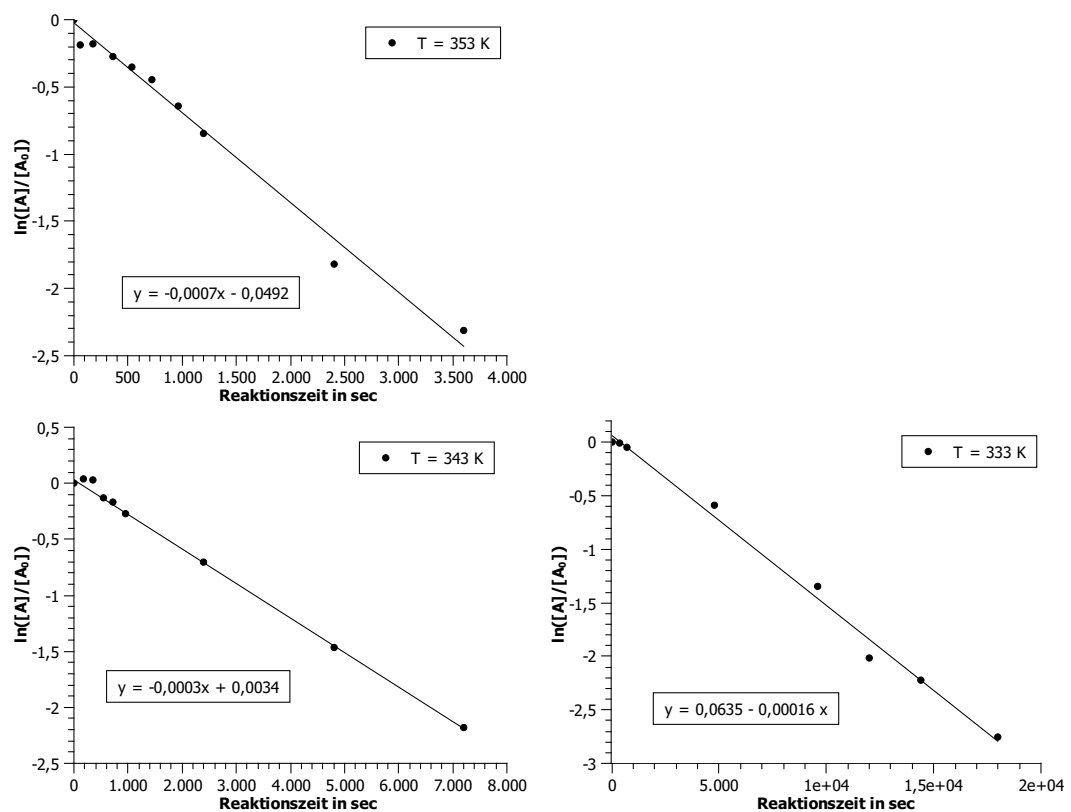


Abbildung 8.41: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für Vinylbenzylphosphonsäure bei einer Reaktionstemperatur von $T = 353\text{ K}$ (links oben), $T = 343\text{ K}$ (links unten) und $T = 333\text{ K}$ (rechts unten).

In Tabelle 8.6 sind alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Homopolymerisationen der verschiedenen Styrolcarbonsäuren aufgeführt. Aus den Geschwindigkeitskonstanten kann bei einer

Tabelle 8.6: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der verwendeten Styrolcarbonsäuren. Es ist das jeweilige Styrolderivat der aufgeführten Säure eingesetzt worden.

| | Benzoessäure | Essigsäure | Bernsteinsäure | Phthalsäure | Phosphonsäure |
|-------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 353 K | $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| 343 K | $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| 333 K | $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |

Reaktion 1. Ordnung die Halbwertszeit der Verbindung nach folgender Formel laut [108] berechnet werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (8.8)$$

Tabelle 8.7 zeigt die berechneten Halbwertszeiten der einzelnen Verbindungen.

Tabelle 8.7: Ermittelte Halbwertszeiten der verwendeten Styrolcarbonsäuren. Es ist das jeweilige Styrolderivat der aufgeführten Säure eingesetzt worden.

| | Benzoessäure | Essigsäure | Bernsteinsäure | Phthalsäure | Phosphonsäure |
|-------|--------------|------------|----------------|-------------|---------------|
| 353 K | 4,3 min | 8,3 min | 16,5 min | 3,0 min | 17,5 min |
| 343 K | 5,3 min | 16,5 min | 57,5 min | 6,0 min | 37,7 min |
| 333 K | 9,6 min | 23,1 min | 128,0 min | 12,8 min | 72,2 min |

Aus der Tabelle kann man ersehen, dass die Einschätzung des Homopolymerisationsverhalten richtig war. Die Verbindungen mit einer Carboxylgruppe in Phenylstellung erreichen sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den benzylich funktionalisierten Styrolderivaten. Die mesomeren Grenzstrukturen der gebildeten Radikale von Vinylphenylelessigsäure und Vinylbenzoessäure sind in Abbildung 8.42 aufgeführt. Die Stabilisierung des entstehenden Radikals über den Aromaten ist

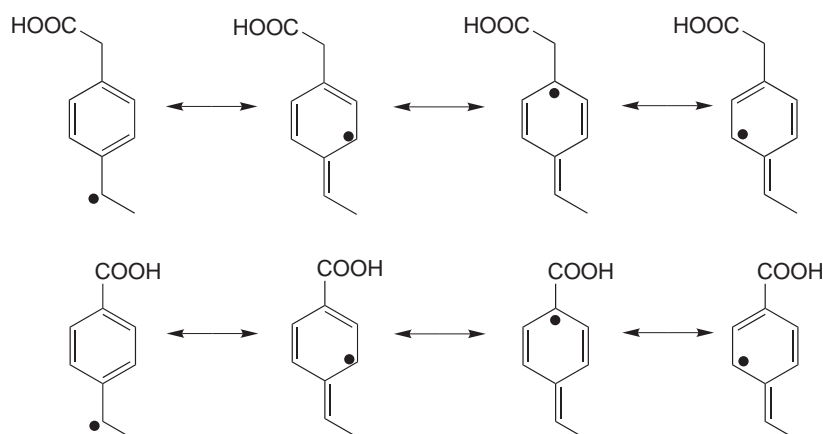


Abbildung 8.42: Mesomere Grenzstrukturen der gebildeten Radikale der Monocarbonsäure während der Homopolymerisation.

für beide Verbindungen identisch. Jedoch wird das Radikal in direkter Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe im Falle der Vinylbenzoesäure durch die Carbonsäure destabilisiert, wohingegen für die Vinylphenylessigsäure durch die Alkylgruppe elektronische Gründe zur Stabilisierung dieser mesomeren Grenzformel beitragen. Die gleiche Begründung gilt für die Vinylphthalsäure und die Vinylphenylbernsteinsäure, wobei in diesem Fall jeweils zwei Carbonsäuregruppen destabilisieren beziehungsweise zwei Alkylgruppen das Radikal stabilisieren.

Prinzipiell kann bei Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten vieler Reaktionen die sogenannte *Arrhenius*-Gleichung 8.9 als Zusammenhang zwischen Temperatur und Geschwindigkeitskonstante k formuliert werden.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (8.9)$$

Nach Auftragung von $\ln k$ gegen die reziproke Temperatur kann aus der Steigung das Verhältnis von Aktivierungsenergie E_A und idealer Gaskonstante R ermittelt werden, s. Abbildung 8.43. Für die eingesetzten Styrolcarbonsäuren ergeben sich die in Tabelle 8.8 aufgelisteten Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren. Dabei ist die Aktivierungsenergie ein Maß für die Temperaturabhängig-

Tabelle 8.8: Ermittelte Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren der verwendeten Styrolcarbonsäuren. Es ist das jeweilige Styrolderivat der aufgeführten Säure eingesetzt worden.

| | Benzoessäure | Essigsäure | Bernsteinsäure | Phthalsäure | Phosphonsäure |
|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| E_A (kJ/mol) | 40 | 50 | 100 | 63 | 69 |
| A (s^{-1}) | $2,2 \cdot 10^3$ | $3,4 \cdot 10^4$ | $4 \cdot 10^{11}$ | $8,7 \cdot 10^6$ | $1,1 \cdot 10^7$ |

keit der Reaktionsgeschwindigkeit, je größere Werte E_A annimmt, desto unterschiedlichere Homopolymerisationsgeschwindigkeiten sind für die einzelnen Reaktionstemperaturen zu beobachten. Der präexponentielle Faktor A ist ein Maß für die Anzahl an Stößen, die tatsächlich stattfinden. Die Zahl an Stößen, die eine ausreichende Energie besitzen, damit eine Reaktion stattfindet, wird aus dem Produkt von A und dem exponentiellen Faktor $\exp(-E_A/RT)$ berechnet.

Im vorliegenden Fall besitzen die eingesetzten Dicarbonsäuren eine höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Monocarbonsäuren. Die Vinylphthalsäure und Vinylbenzoesäure zeigen ein ähnliche Halbwertszeiten, somit scheinen die Alkylgruppen einen deutlich größeren Einfluss auf das Polymerisationsverhalten auszuüben als eine direkte Anbindung der Carboxylatfunktion an dem Benzolring. Die Styrolmonocarbonsäuren mit der Ionenaustauscherfunktion in Phenylstellung benötigen Aktivierungsenergien, die in der Größenordnung der quartären Ammoniumverbindungen des Vinylbenzylchlorids liegen. Dies sind Verbindungen, die zur Synthese von stark basischen Anionenaustauschern verwendet werden.[90] Insgesamt konnten mit Hilfe dieser Kinetikmessungen erste Erkenntnisse über die Reaktivität der einzelnen Ionomere innerhalb des Graftingprozesses gewonnen werden. Weitere Aussagen über die Kinetik der einzelnen Moleküle könnten durch Variationen der Radikalstarterkonzentrationen, zusätzliche Veränderungen der Reaktionstemperaturen und eventuellen Einsatz von Styrol als mögliches Copolymer erfolgen. Außerdem wäre durch die Analyse des Polymerisats mit

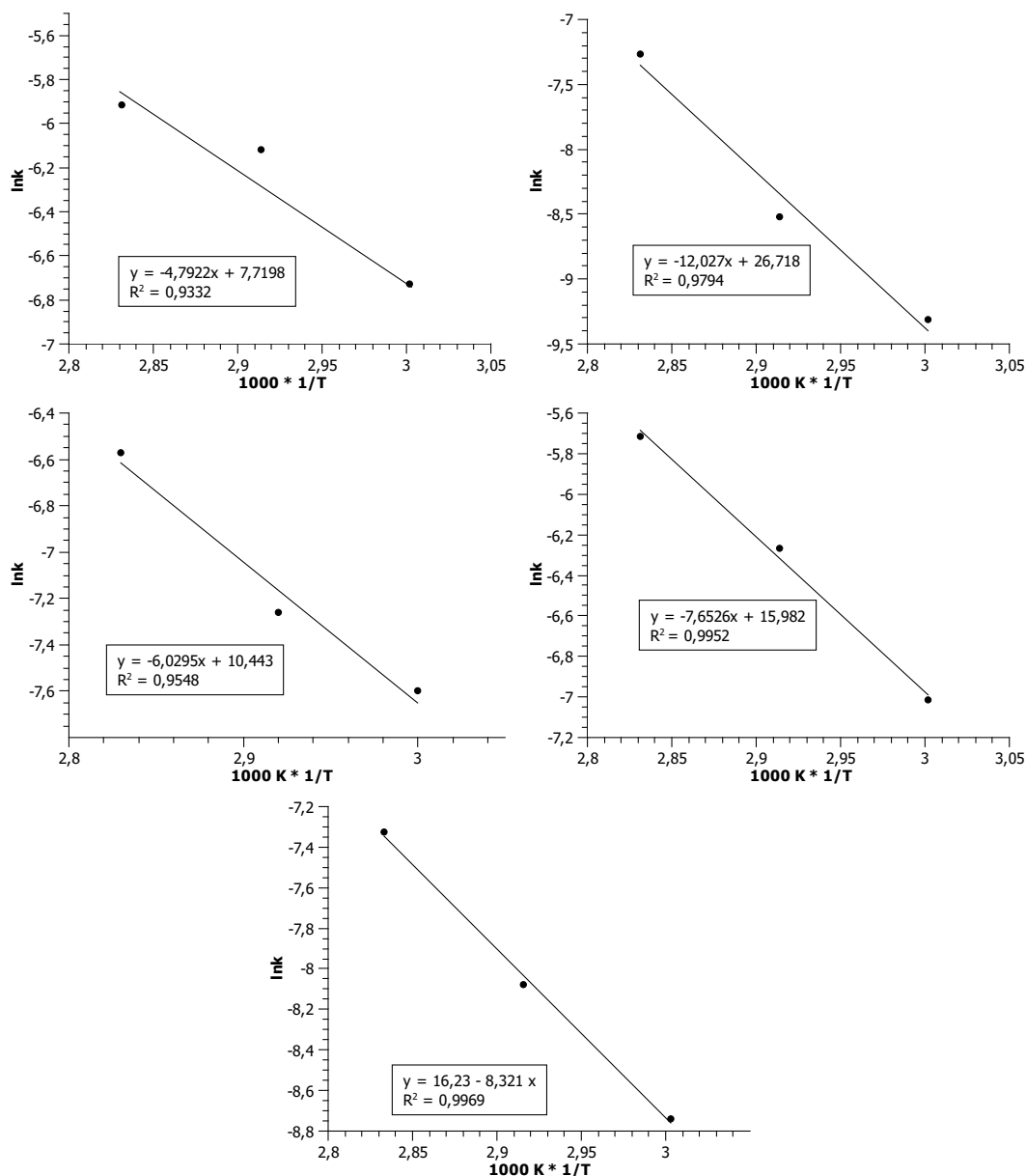


Abbildung 8.43: Arrhenius-Plot der Styrolerivate: Vinylbenzoesäure (links oben), Vinylphenylbernsteinsäure (links Mitte), Vinylphenylbernsteinsäure (rechts oben), Vinylphthalsäure (rechts Mitte) und Vinylbenzylphosphonsäure (unten).

Hilfe von wässriger Größenausschlusschromatographie eine Aussage über die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Homopolymere möglich.

8.7 Thermogravimetrische Analyse der Styrolcarbonsäuren

Ein weiterer Parameter, der untersucht werden sollte, ist die Beständigkeit der funktionellen Gruppen während der radikalischen Pfropfcopolymerisation. Bei einer Reaktionstemperatur von 343 K sollte eine Abspaltung der Carbonsäuregruppe in Form von CO_2 ausgeschlossen werden, was mittels TGA-Messungen untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im nachfolgenden Abschnitt aufgeführt.

Drei synthetisierte Monomere wurden thermogravimetrisch analysiert. Für β -Ketocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren mit einem C1-Abstand der Säurefunktionalität sollte relativ leicht eine CO_2 -Abspaltung beim Erwärmen der Substanz aufgrund des in Abbildung 8.44 gezeigten Mechanismus auftreten, wie es unter anderem von C. G. Willson beschrieben wurde.[118] Dabei bildet sich wahrscheinlich ein 6-gliedriger Übergangszustand zwischen der Ketogruppe und dem Alkohol der Carbonsäure aus, bei der durch Erwärmen der Verbindung CO_2 entweicht und ein Enol entsteht. Durch die Keto-Enol-Tautomerie bildet sich schließlich das Keton. Bei der thermogravimetrischen Analyse

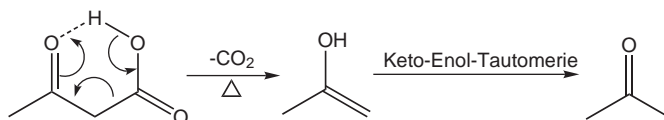


Abbildung 8.44: Decarboxylierung von β -Ketocarbonsäuren mit einem C1-Abstand.

wurden ca. 35 mg der Substanz eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre von 308 K auf 1073 K mit einer Heizrate von 10 K pro Minute erwärmt. Hierbei wurde der Gewichtsverlust in Prozent verfolgt, exemplarisch ist die TGA-Kurve für Vinylphenylbernsteinsäure in Abbildung 8.45 dargestellt. Durch die TGA-Analysen zeigte sich, dass bis 420 K, also deutlich oberhalb der Polymerisations-

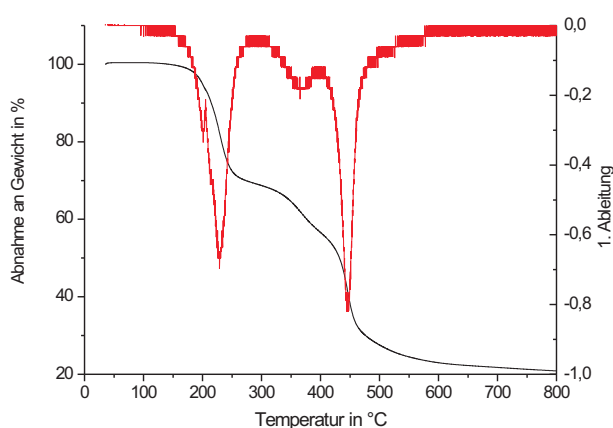


Abbildung 8.45: TGA-Aufnahme der Vinylphenylbernsteinsäure.

temperatur zur Funktionalisierung des Trägermaterials, kein Massenverlust der Substanz beobachtet werden konnten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass keine Decarboxylierung der verwendeten Ionomere stattfindet und die strukturellen Eigenschaften während des Pfropfens an das PS-DVB

beibehalten werden.

Für die Vinylbenzoesäure wurden zwei Zersetzungsschritte beobachtet. Bei 450 K wird eine Gewichtsabnahme von 9% ermittelt und in einem zweiten Schritt bei 700 K eine weitere Reduzierung um 66% festgestellt. Das Entweichen von Kohlenstoffdioxid müsste eine Abnahme von 29,7% ergeben, deswegen wird vermutet, dass im ersten Schritt ein hochsiedendes Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid entweicht, und bei der zweiten Gewichtsabnahme die Pyrolyse des Moleküls beobachtet wird. Bei der Vinylphenylelessigsäure wurde die erste Gewichtsabnahme bei einer Temperatur größer als 458 K mit einem Massenverlust von 57,2% bestimmt, für Kohlenstoffdioxid erwartet man eine Abnahme von 26,9%. In zwei kleineren Schritten im Temperaturbereich von 673 bis 723 K findet schließlich die vollständige Pyrolyse des Moleküls statt. Die Vinylphenylbernsteinsäure zeigte ein der Vinylphenylelessigsäure ähnliches Verhalten, für 500 K wird der erste Massenverlust um 31% beobachtet, während in einem weiteren Temperaturbereich von 570 bis 730 K zwei Zersetzungsschritte mit einer Abnahme von 10 und 36% erfolgen. Für das Entweichen von Kohlenstoffdioxid müsste sich eine Abnahme von 20 bzw. 40% ergeben. Die Dicarbonsäure könnte auch ein Anhydrid unter Wasserabspaltung bilden, dabei müsste ein Massenverlust von 8% beobachtet werden, was nicht zutrifft.

Tabelle 8.9: Thermogravimetrische Analyse von Styrolcarbonsäuren.

| | 1. Zersetzungs-T | Abnahme | 2. Zersetzungs-T | Abnahme | Abnahme CO ₂ |
|-------------------|------------------|---------|------------------|---------------|-------------------------|
| V.-Benzoessäure | 450 K | 9% | 700 K | 66% | 9,7% |
| V.-Essigsäure | 458 K | 57,2% | 673-723 K | 7,8 + 17,6% | 26,9% |
| V.-Bernsteinsäure | 500 K | 31,2% | 570-730 K | 10,4% + 35,8% | 20 + 40% |

9 Synthese und Charakterisierung oberflächenfunktionalisierter Kationenaustauscher durch Graften von Styrolderivaten

Im Folgenden ist die Anwendung der EVOIII-Methode auf die in dieser Arbeit synthetisierten Styrolcarbonsäuren und -phosphonsäuren beschrieben. Für die EVOIII-Methode wird im Vergleich zu den Vinylcarbonsäuren eine bessere Funktionalisierung von PS-DVB-Trägern mit den Ionomeren erwartet. Außerdem ist der tensidartige Charakter der Moleküle zumindest bei einem basischen SynthesepH-Wert gegeben. Durch die größere Spacerlänge der eingesetzten Monomere wird vermutet, dass eine Funktionalisierung des Polystyrol-Divinylbenzols ausschließlich auf der Oberfläche und in den Makroporen des Polymerharzes stattfindet. Dies hätte einen verbesserten Massentransfer der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase zur Folge. Zusätzlich wären alle durch die Pfropfpolymerisation angebotenen funktionellen Gruppen auch am Ionenaustausch beteiligt, was in einer größeren dynamischen Kapazität resultieren würde. Im Vergleich zur Beschichtung von Kieselgelen mit präfunktionellen Polymeren zur Herstellung von schwach sauren Kationenaustauschern bietet diese Methode folgende Vorteile:

Die pH- und Lösungsmittelstabilität des Trägermaterials wird durch Verwendung organischer Polymerharze sichergestellt. Aufgrund der kovalenten Anbindung der funktionellen Gruppe sollte eine Langzeitstabilität des Austauschers gewährleistet sein.

Die für Anionenchromatographie übliche Variation der Austauscherstruktur zur Änderung der Selektivität ist in der Kationenchromatographie nicht bekannt. Prinzipiell werden andere Austauschertypen, Sulfon- oder Phosphonsäuregruppen, eingesetzt. Durch die Verwendung von Mono- und Dicarbonsäuren mit der Austauscherfunktion in Benzyl- oder Phenylposition und eines Phosphonsäure-Austauschers sollten erstmals Aussagen über die unterschiedliche Selektivität der einzelnen Austauscher in Abhängigkeit von der Austauscherstruktur getroffen werden. Damit ist es möglich, die Einflüsse des pK_s -Wertes der Säuregruppen, Abstand der Carbonsäuregruppen zueinander und Spacerlänge zwischen Säure- und Vinylgruppe auf den Ionenaustauschprozess bei identischer Funktionalisierungsmethode und gleichem Trägermaterial zu untersuchen. Eine Übersicht der verwendeten Styrolderivate und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften ist in Abbildung 9.1 gezeigt. Dabei kann durch den Einsatz der verwendeten Moleküle eine systematische Untersuchung der Selektivitätsabhängigkeit von der Austauscherstruktur als auch des Austauschertypen erfolgen. Aufgrund der strukturellen Unterschiede und der zu erwartenden Reaktivitätsunterschiede bei einer radikalischen Pfropfpolymerisation zwischen den für die Darstellung der Anionenaustauscher verwendeten Vinylbenzylammoniumsalzen und den in Abbildung 9.1 gezeigten Styrolcarbon- und Styrolphosphonsäu-

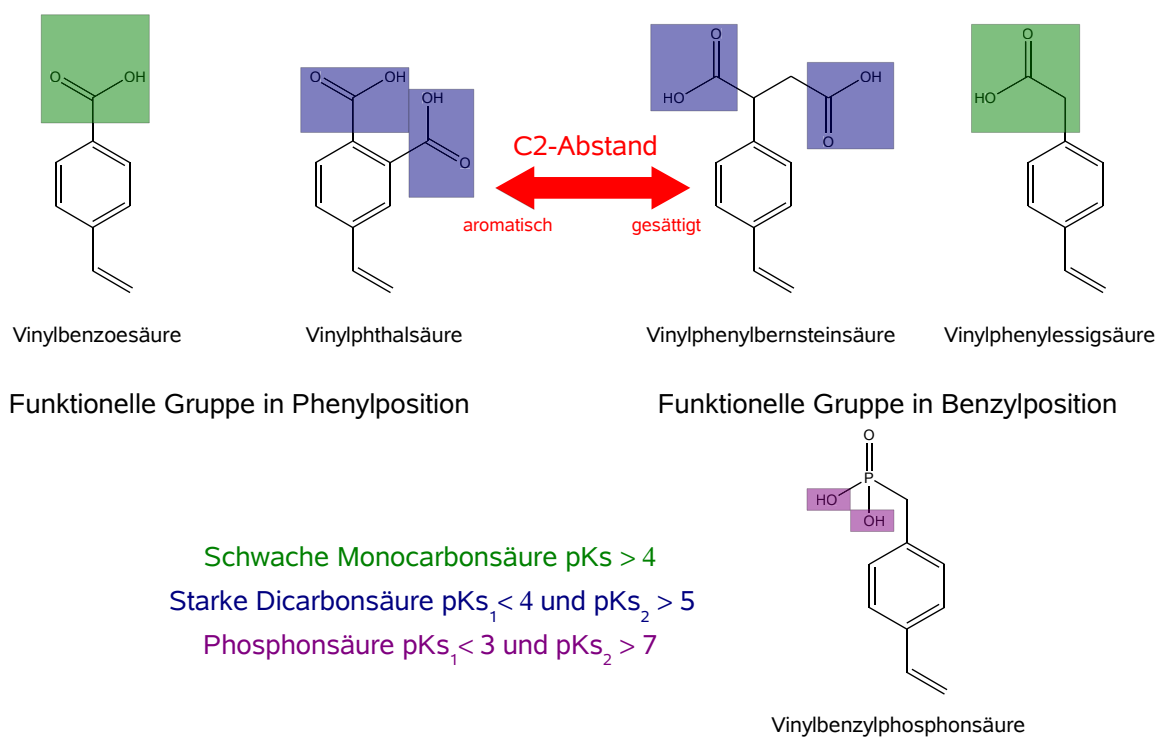


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der für die EVOIII-Methode eingesetzten Styrolcarbonsäuren mit einer groben Einordnung ihrer Säurekonstanten.

ren wurden Untersuchungen zur Verwendung der genannten Moleküle in der EVOIII-Methode durchgeführt.

Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits die kinetischen Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie und Reversed-Phase-HPLC beschrieben. Durch sie wurden Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der zu untersuchenden Monomere möglich. Aufgrund dieser Untersuchungen konnten die Reaktionstemperaturen der Pfropfpolymerisation angepasst werden.

Des Weiteren sollte bestätigt werden, dass eine erfolgreiche Funktionalisierung des Trägermaterials unter Einsatz der EVOIII-Methode stattgefunden hat. Aufgrund des hohen Quervernetzungsgrades des Polymerharzes (ca. 55%), bestimmt durch die verwendete Menge an Divinylbenzol, konnte der Ionenaustauscher nicht gelöst werden. Dies begrenzte die Auswahl der Analysemethoden auf Festkörper-NMR-Spektroskopie und Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (IR-ATR). Die spektroskopischen Untersuchungen der Polymerharze sind in Abschnitt 9.1 näher beschrieben.

9.1 Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie der synthetisierten Ionenaustauscher

Für einen Vergleich der eingesetzten Ionenaustauscher mit unfunktionalisiertem Polymer wurde die Magic-Angle-Spinning-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR-Spektroskopie) angewendet. Zur Theorie der MAS-NMR-Spektroskopie sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.[119, 108]

Die hier aufgeführten MAS-NMR-Spektren wurden durch Herrn *Wegner* von der Firma Bruker Bio-Spin GmbH an einem 500 MHz Gerät bei einer Rotationsfrequenz von 14 kHz aufgenommen. Dabei lieferten die ^1H -Spektren aufgrund der auftretenden Rotationsseitenbanden keine Aussage über die Struktur des Polymers. Bestimmungen der Austauscherkapazität oder des Doppelbindungsanteils im Polymer konnten deshalb nicht erfolgen. Deswegen wird im Weiteren nur auf die ^{13}C -Spektren der drei untersuchten Polymerharze eingegangen.

Zur Untersuchung wurde das unfunktionalisierte Polystyrol-Divinylbenzol, ein mit Vinylphenylelessigsäure funktionalisierter Ionenaustauscher und ein mit Vinylphenylbernsteinsäure funktionalisierter Ionenaustauscher identischer Polymercharge verwendet. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abbildung 9.2 und die Zuordnung der Signale in Abbildung 9.3 aufgeführt. Die Zuordnung wurde mit Hilfe literaturbekannter Daten von MAS-NMR-Spektren des unfunktionalisierten Copolymers getroffen.[120]

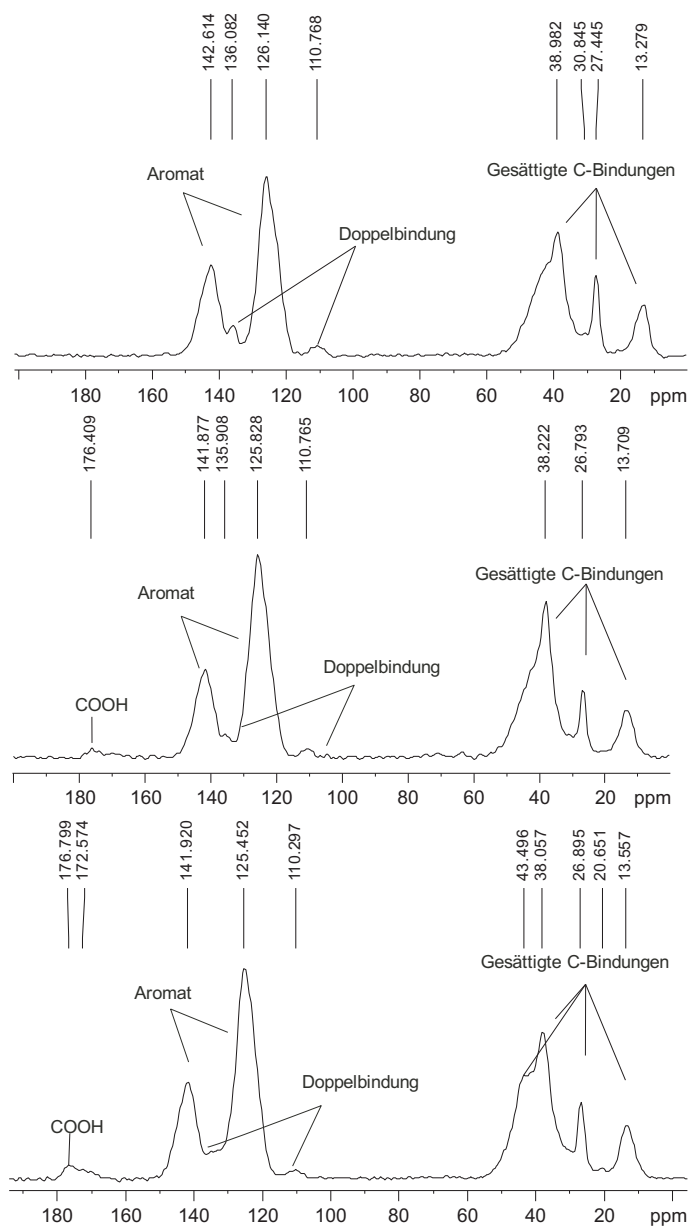


Abbildung 9.2: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von reinem Polystyrol-Divinylbenzol (oben), mit Vinylphenylessigsäure funktionalisiertem PS-DVB (Mitte) und mit Vinylphenylbernsteinsäure funktionalisiertem PS-DVB (unten). Messbedingungen: 500 MHz, Rotationsfrequenz: 14 kHz.

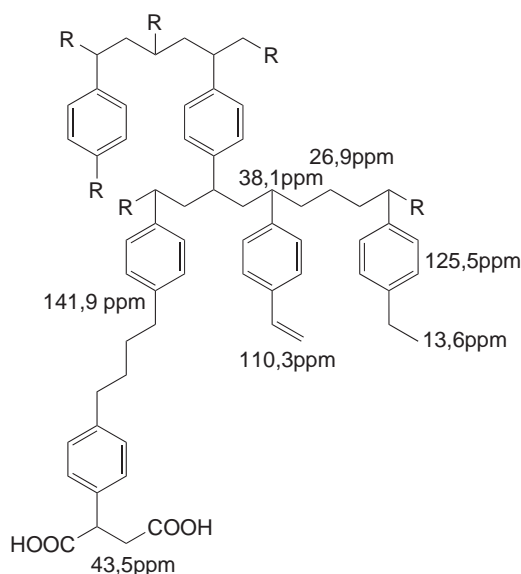


Abbildung 9.3: Zuordnung der ^{13}C -Signale des gemessenen MAS-NMR-Spektrums an einem mit Vinylphenylbernsteinsäure funktionalisierten Austauscher.

Es wird deutlich, dass die Funktionalisierung des PS-DVB mit den Styrolcarbonsäuren erfolgreich war. Die Carboxylgruppen können mit einem zusätzlichen Signal bei 176ppm detektiert werden. Des Weiteren ist eine Unterscheidung zwischen Mono- und Dicarbonsäure möglich. Für die Vinylphenylbernsteinsäure wird bei einer chemischen Verschiebung von 43ppm ein zusätzliches Signal beobachtet, hervorgerufen von der CH_2 -Gruppe im Ionomer. Weiterhin zeigten die spektroskopischen Untersuchungen, dass nach der Funktionalisierung noch Doppelbindungen im Polymerharz enthalten sind. Diese Doppelbindungen stammen vom PS-DVB, da die Bestimmung der Homopolymerisationsgeschwindigkeiten mittels NMR ergaben, dass alle eingesetzten Ionomere nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 343 K vollständig homopolymerisiert sind. Dies lässt darauf schließen, dass keine vollständige Funktionalisierung des Polymers erfolgt ist und sich durch Erhöhung der Ionomerkonzentration höher kapazitive Austauscher erhalten lassen.

Zusätzlich wurden Infrarotspektren (IR) von Ionenaustauschermaterialien mit der oben genannten Funktionalität gemessen. Das IR-Spektrum des unfunktionalisierten Copolymers zeigt sowohl aromatische C-H-Valenzschwingungen bei 3076 cm^{-1} als auch Substitutionsmuster der Aromaten im Fingerprint-Bereich. Es lässt neben einer 1,4-Disubstitution (793 cm^{-1}) auch eine Monosubstitution des Aromaten (707 cm^{-1}) erkennen. Die gesättigten C-H-Valenzschwingungen liegen bei 2963 und 2925 cm^{-1} . Die Banden der aromatischen C=C-Bindung liegen bei 1600 und 1510 cm^{-1} , während die CH_2 -Deformationsschwingung bei 1446 cm^{-1} zu finden ist. Im Gegensatz zur MAS-NMR-Spektroskopie ist keine Zuordnung der vinyllischen Doppelbindungen möglich. Für die Carbonsäuren, Vinylphenylelessigsäure und Vinylphenylbernsteinsäure, lässt sich durch diese Messmethode keine Unterscheidung treffen, ob Mono- oder Dicarbonsäure vorliegen. Für beide ist die charakteristische Valenzschwingung der Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} zu erkennen, die eine erfolgreiche Funktionalisierung mit den Ionomeren beweist. Außerdem lässt sich die C-OH-

Deformationsschwingung bei einer Wellenzahl von 1422 cm^{-1} und die C-O-Streckschwingung bei 1260 cm^{-1} (Vinylphenylbernsteinsäure) bzw. bei 1230 cm^{-1} (Vinylphenylelessigsäure) erkennen.

9.2 Übertragung der EVOIII-Methode auf Kationenaustauscher mit Monofunktionalität

Erste Übertragungen der EVOIII-Methode vom Anionenaustauschersystem auf die Darstellung von schwach sauren Kationenaustauschern wurden mit Vinylbenzoesäure durchgeführt, da diese als einzige Styrolsäure kommerziell verfügbar ist. Durch Untersuchungen einzelner Syntheseparameter sollten optimale Synthesebedingungen für schwach saure Kationenaustauscher ermittelt werden, welche anschließend auf andere Styrolerivate zu übertragen waren.

Für die geladenen Ammoniumverbindungen zur Darstellung stark basischer Anionenaustauscher wurde der wasserlösliche Radikalstarter Kaliumperoxodisulfat verwendet. Die eingesetzten Carbonsäuremonomere liegen bei sauren pH-Wert protoniert vor und sind damit ungeladen. Daher sind Styrolcarbonsäuren tendenziell besser in organischen, polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol und Dimethylformamid löslich als in rein wässrigem Milieu. Deshalb wurde bei verschiedenen Lösungsverhältnissen entweder mit einem Überschuss an Wasser zu Ethanol (4:1 (v/v)) oder bei inversem Lösungsverhältnis unterschiedliche hydrophile und hydrophobe Radikalstarter, Azoverbindungen oder Peroxide, untersucht. Die Versuchsbedingungen sind den Tabellen 9.1 und 9.2 zu entnehmen. Abbildung 9.4 zeigt, dass Kaliumperoxodisulfat für Styrolcarbonsäuren die Kationenaustauscher mit der höchsten Kapazität lieferte und sich ein Gemisch von Wasser zu Ethanol (4:1 (v/v)) als optimales Lösungsmittel empfiehlt. Da unterschiedliche Radikalstarterkonzentrationen, bezogen auf die Zerfallskonstante, eingesetzt wurden, ist ein direkter Vergleich zwischen den einzelnen Radikalstartern nicht möglich. Durch Einsatz von Kaliumperoxodisulfat können neben der Carbonsäure auch entstehende Sulfatradikale zusätzliche Kationenkapazität über eine eventuelle Funktionalisierung mit Sulfonsäuren erreicht werden. Dynamische Kapazitätsbestimmungen eines Copolymers, das mit Kaliumperoxodisulfat ohne Ionomerzusatz für vier Stunden unter EVOIII-Bedingungen behandelt wurde, zeigten keine Retention von Protonen. Bisher ist nicht bekannt, ob die Initiierung des Radikalstarters am Trägermaterial oder am Ionomer erfolgt. Die nicht vorhandene Kapazität des Trägermaterials lässt allerdings darauf schließen, dass die Initiierung der Graftpolymerisation am Ionomer stattfindet. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der Sulfatgruppen auf die Kapazität der erhaltenen Kationenaustauscher werden im Abschnitt 9.3 näher erläutert.

Weiterhin wurde überprüft, welchen Einfluss der pH-Wert auf die Pfropfpolymerisation hat. Dabei wurde mit Kaliumperoxodisulfat zum einen im ungepufferten System gearbeitet, was aufgrund der sauren Wirkung des Monomers und des Radikalstarters einen pH-Wert von 2 ergibt. Zum anderen wurde unter ansonsten identischen Polymerisationsbedingungen durch Verwendung eines Phosphatpuffers (1 mol/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{K}_3\text{PO}_4$) ein pH-Wert von 10 erhalten. Dabei zeigte sich, dass im Sauren

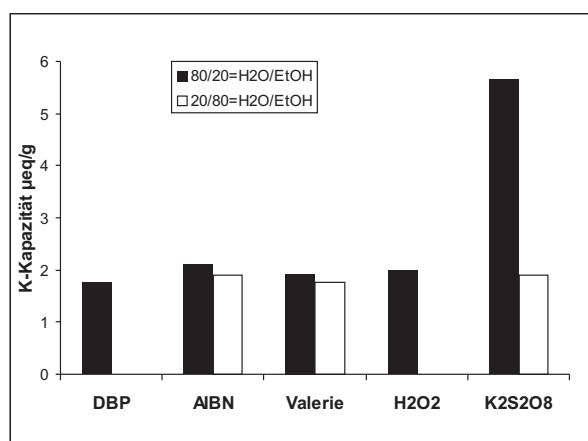


Abbildung 9.4: Einfluss des Radikalstarters und des Lösungsmittels auf die erhaltene Austauscherkapazität mit Verwendung von Vinylbenzoesäure als Ionomer in der EVO-Methode. DBP: Dibenzoylperoxid, AIBN: Azobisisobutyronitril, Valerie: Azobiscyanvaleriansäure.

Tabelle 9.1: Synthesebedingungen der Funktionalisierung von PS-DVB mit Vinylbenzoesäure (VBS) unter Verwendung verschiedener Radikalstarter mit einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 4:1 (v/v).

| Radikalstarter | K ₂ S ₂ O ₈ | Valerie | AIBN | DBP | H ₂ O ₂ |
|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| PS-DVB-Charge | P061106 | P061106 | P061106 | P061106 | P061106 |
| Einwaage an Polymer (g) | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 |
| VBS Einwaage (g) | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Radikalstartereinwaage (g) | 1,36 | 0,84 | 0,65 | 1,27 | 1,73 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 | 243 | 243 | 243 | 243 |
| Reaktionszeit t (min) | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Zerfallskonstante bei 243 K (s ⁻¹) | $7 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | n.b. |
| zerfallener Initiator nach 240 min (mmol) | 3,2 | 1,9 | 2,1 | 1,8 | n. b. |

Tabelle 9.2: Synthesebedingungen der Funktionalisierung von PS-DVB mit Vinylbenzoesäure unter Verwendung verschiedener Radikalstarter mit einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v).

| Radikalstarter | K ₂ S ₂ O ₈ | Valerie | AIBN | DBP |
|----------------------------|--|---------|---------|---------|
| PS-DVB-Charge | P061106 | P061106 | P061106 | P061106 |
| Einwaage an Polymer (g) | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 |
| VBS Einwaage (g) | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Radikalstartereinwaage (g) | 1,36 | 0,84 | 0,65 | 1,27 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 | 243 | 243 | 243 |
| Reaktionszeit (min) | 240 | 240 | 240 | 240 |

eine höhere Kationenaustauschkapazität ($5,6 \mu\text{eq/g}$) als im Basischen ($4,1 \mu\text{eq/g}$) erreicht wird. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Hydrophilie der Iomere begründen. Im Basischen befindet sich das geladene Ionomer bevorzugt in der wässrigen Phase und eine Anlagerung an die hydrophobe Oberfläche des Polystyrol-Divinylbenzols ist im Gegensatz zu der Anlagerung einer ungeladenen Carbonsäure an den Partikel gehemmt.

9.3 Synthese von Kationenaustauschern aus Styrolcarbonsäuren in Abhängigkeit von Ionomer- und Radikalstarterkonzentration

Die optimierten Synthesebedingungen für Vinylbenzoesäure wurden auf alle anderen Styrolcarbonsäuren übertragen. Aufgrund des proportionalen Zusammenhanges zwischen Kapazität und Selektivität, der bei den oberflächenfunktionalisierten Vinylcarbonsäureaustauschern beobachtet wurde, wurden nun oberflächenfunktionalisierte Kationenaustauscher mit einer hohen Austauscherkapazität hergestellt. Diese Verbindungen sollten für die Kationenchromatographie eine ausreichende Selektivität innerhalb einer Analytgruppe und gleichzeitig durch den Einsatz höherer Eluentkonzentrationen eine Verringerung des Selektivitätsunterschiedes zwischen ein- und zweiwertigen Kationen ermöglichen.

Betrachtungen des Ionenaustauschprozesses von zweiwertigen Kationen beim Einsatz eines monoprotonigen Eluenten zeigen nachfolgenden Austauschprozess der Kationen (K) zwischen stationärer (s) und mobiler (m) Phase.



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diesen Austauschprozess ergibt folgende Gleichung für den Selektivitätskoeffizienten:

$$K_{K,H} = \frac{c_{K^{2+}s} \cdot (c_{H+m})^2}{c_{K^{2+m}} \cdot (c_{H+s})^2} \quad (9.2)$$

Die Konzentration der Protonen an der stationären Phase c_{H+s} entspricht dabei der Kapazität des jeweiligen Austauschermaterials. Für eine gleichzeitige Elution von mono- und divalenten Kationen ergibt sich für die zu wählende Eluentkonzentration:

Bei einer niedrigen Protonenkonzentration bewirkt die Elektroselektivität eine deutlich stärkere Retention der zweiwertigen Ionen, da sich das höher geladene Ion bevorzugt in der höher konzentrierten Phase aufhält. Wird nun die Eluentkonzentration stark erhöht, werden bevorzugt Ionen mit einer geringeren Ladung an der stationären Phase lokalisiert und die Konzentration in der mobilen Phase nimmt aufgrund des Prinzip des kleinsten Zwanges ab.

Für die gleichzeitige Elution von mono- und divalenten Kationen muss somit die Konzentration an Protonen erhöht werden, um in angemessenen Analysezeiten beide Analytgruppen zu eluieren, wie aus Abbildung 9.5 ersichtlich wird.

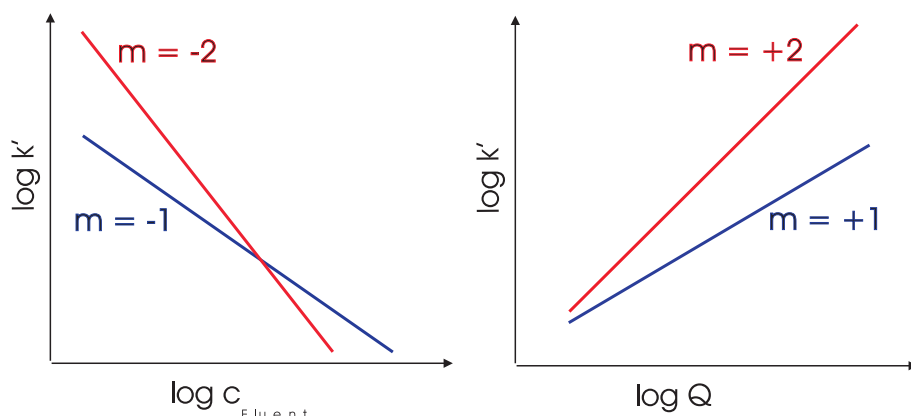


Abbildung 9.5: Abhängigkeit der Selektivität der einwertigen (blau) und der zweiwertigen Kationen (rot) von der Eluentkonzentration (links) und der Austauscherkapazität (rechts).

Damit bei den gewählten Eluentkonzentrationen auch eine gute Auflösung der monovalenten Analytationen gewährleistet wird, sollten die Austauscher über ausreichende Kapazität verfügen. Dies verhindert eine Elution der Analytationen im Totvolumen. Hierbei ist zu beachten, dass mit höherer Kapazität wiederum ein gegenläufiger Effekt zur Erhöhung der Eluentkonzentration einhergeht. Die Selektivitätsunterschiede zwischen ein- und zweiwertigen Kationen vergrößern sich bei steigender Austauscherdichte. Das lineare Verhalten aus der doppellogarithmischen Auftragung zwischen Kapazität Q und Retentionsfaktor k' ist auch dem Retentionmodell von *Haddad* zu entnehmen.

$$\log k'_K \approx \left(\frac{x}{y} \right) \log \frac{Q}{y} \quad (9.3)$$

Für einen einprotonigen Eluenten, in diesem Fall Salpetersäure, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\log k'_K \approx x \log Q \quad (9.4)$$

Um eine hohe Austauscherkapazität zu erhalten, wurde für jedes Ionomer die Radikalstarter- und die Monomerkonzentration stöchiometrisch von 0,8 mmol auf 3,8 mmol erhöht. Die eingesetzten Syntheseparameter sind in den Tabellen 9.3, 9.4, 9.5 und 9.6 aufgeführt. Dazu sei angemerkt, dass im Falle der Vinylphthalsäure bei großen Monomerkonzentrationen aufgrund der hohen Homopolymerisationstendenz eine niedrigere Reaktionstemperatur von 333 K gewählt wurde. Pfropfpolymerisationen bei 343 K und einer Monomerkonzentration von 3,8 mmol resultierten in Austauschern mit sehr hohem Staudruck, was sie für die Ionenaustauschchromatographie nicht einsetzbar macht. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine Homopolymerisation des Ionomers anstelle einer kovalenten Anknüpfung an das Trägermaterial stattfindet. Dies entspricht einem Coating des Trägermaterials statt des gewünschten Graftprozesses. Da Vinylphthalsäure als einziges Ionomer nur als Öl und nicht als Feststoff isoliert werden konnte, kann die Konsistenz des Ionomers zusätzlich zur ausgeprägten Homopolymerisationstendenz beigetragen haben.

9.3. SYNTHESE VON KATIONENAUSTAUSCHERN AUS STYROLCARBONSÄUREN IN ABHÄNGIGKEIT VON IONOMER- UND RADIKALSTARTERKONZENTRATION

Tabelle 9.3: Synthesebedingungen der Funktionalisierung von PS-DVB mit unterschiedlichen Styrol-carbonsäuren (Monomerkonzentration = 0,8 mmol). Als Monomer ist das jeweilige Styrolderivat der genannten Säure zu verstehen.

| Monomer | Bernsteinsäure | Essigsäure | Phthalsäure | Benzoessäure |
|---|----------------|------------|-------------|--------------|
| PS-DVB-Charge | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk |
| Polymereinwaage (g) | 1,02 | 1,00 | 0,99 | 1,00 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 30/7 | 32/7 | 29/7 | 32/7 |
| Monomereinwaage (g) | 0,18 | 0,14 | 0,20 | 0,12 |
| Monomercharge | ARS128 | ARS145 | ARS129 | kommerziell |
| K ₂ S ₂ O ₈ Einwaage (g) | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,22 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 | 243 | 243 | 243 |
| Reaktionszeit (min) | 240 | 240 | 240 | 240 |

Tabelle 9.4: Synthesebedingungen bei der Funktionalisierung von PS-DVB mit unterschiedlichen Styrol-carbonsäuren (Monomerkonzentration = 1,8 mmol). Als Monomer ist das jeweilige Styrolderivat der genannten Säure zu verstehen.

| Monomer | Bernsteinsäure | Essigsäure | Phthalsäure | Benzoessäure |
|---|----------------|------------|-------------|--------------|
| PS-DVB-Charge | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk |
| Polymereinwaage (g) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 30/7 | 30/7 | 34/7 | 30/7 |
| Monomereinwaage (g) | 0,39 | 0,24 | 0,36 | 0,25 |
| Monomercharge | ARS128 | ARS180 | ARS129 | kommerziell |
| K ₂ S ₂ O ₈ Einwaage (g) | 0,49 | 0,49 | 0,48 | 0,48 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 | 243 | 243 | 243 |
| Reaktionszeit (min) | 240 | 240 | 240 | 240 |

Tabelle 9.5: Synthesebedingungen bei der Funktionalisierung von PS-DVB mit unterschiedlichen Styrol-carbonsäuren (Monomerkonzentration = 2,8 mmol). Als Monomer ist das jeweilige Styrolderivat der genannten Säure zu verstehen.

| Monomer | Bernsteinsäure | Essigsäure | Phthalsäure | Benzoessäure |
|---|----------------|------------|-------------|--------------|
| PS-DVB-Charge | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk |
| Polymereinwaage (g) | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,0 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 30/7 | 30/7 | 31/7 | 31/7 |
| Monomereinwaage (g) | 0,62 | 0,46 | 0,58 | 0,41 |
| Monomercharge | ARS128 | ARS 145 | ARS160 | kommerziell |
| K ₂ S ₂ O ₈ Einwaage (g) | 0,76 | 0,76 | 0,75 | 0,76 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 | 243 | 233 | 243 |
| Reaktionszeit (min) | 240 | 240 | 240 | 240 |

Tabelle 9.6: Synthesebedingungen bei der Funktionalisierung von PS-DVB mit unterschiedlichen Styrolcarbonsäuren (Monomerkonzentration = 3,8 mmol). Als Monomer ist das jeweilige Styrolderivat der genannten Säure zu verstehen.

| Monomer | Bernsteinsäure | Essigsäure | Phthalsäure | Benzoessäure |
|---|----------------|------------|-------------|--------------|
| PS-DVB-Charge | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk |
| Polymereinwaage (g) | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,1 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 30/7 | 31/7 | 34/7 | 34/7 |
| Monomereinwaage (g) | 0,83 | 0,62 | 0,70 | 0,56 |
| Monomercharge | ARS128 | ARS145 | ARS160 | kommerziell |
| K ₂ S ₂ O ₈ Einwaage (g) | 1,01 | 1,03 | 1,02 | 1,03 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 | 243 | 233 | 243 |
| Reaktionszeit (min) | 240 | 240 | 240 | 240 |

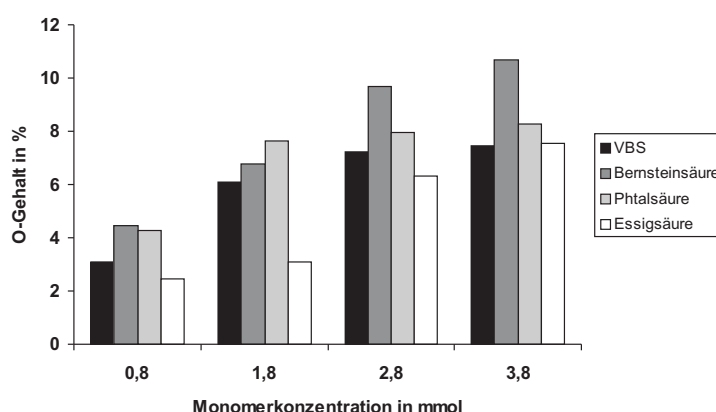


Abbildung 9.6: Sauerstoffgehalt der mit Styrolcarbonsäuren funktionalisierten Polymerharze, welcher mittels Elementaranalyse bestimmt wurde.

Tabelle 9.7: Aus dem Sauerstoffgehalt ermittelte Kapazitäten in Gewichtsprozent bezogen auf das funktionalisierte Trägermaterial ohne Berücksichtigung der verwendeten Radikalstarterkonzentration.

| Monomerkonzentration | Benzoessäure | Essigsäure | Bernsteinsäure | Phthalsäure |
|----------------------|--------------|------------|----------------|-------------|
| 0,8 mmol | 1,9 meq | 1,5 meq | 2,8 meq | 2,7 meq |
| 1,8 mmol | 3,8 meq | 1,9 meq | 4,2 meq | 4,8 meq |
| 2,8 mmol | 4,5 meq | 4,0 meq | 6,1 meq | 5,0 meq |
| 3,8 mmol | 4,7 meq | 4,7 meq | 6,7 meq | 5,2 meq |

9.3. SYNTHESE VON KATIONENAUSTAUSCHERN AUS STYROLCARBONSÄUREN IN ABHÄNGIGKEIT VON IONOMER- UND RADIKALSTARTERKONZENTRATION

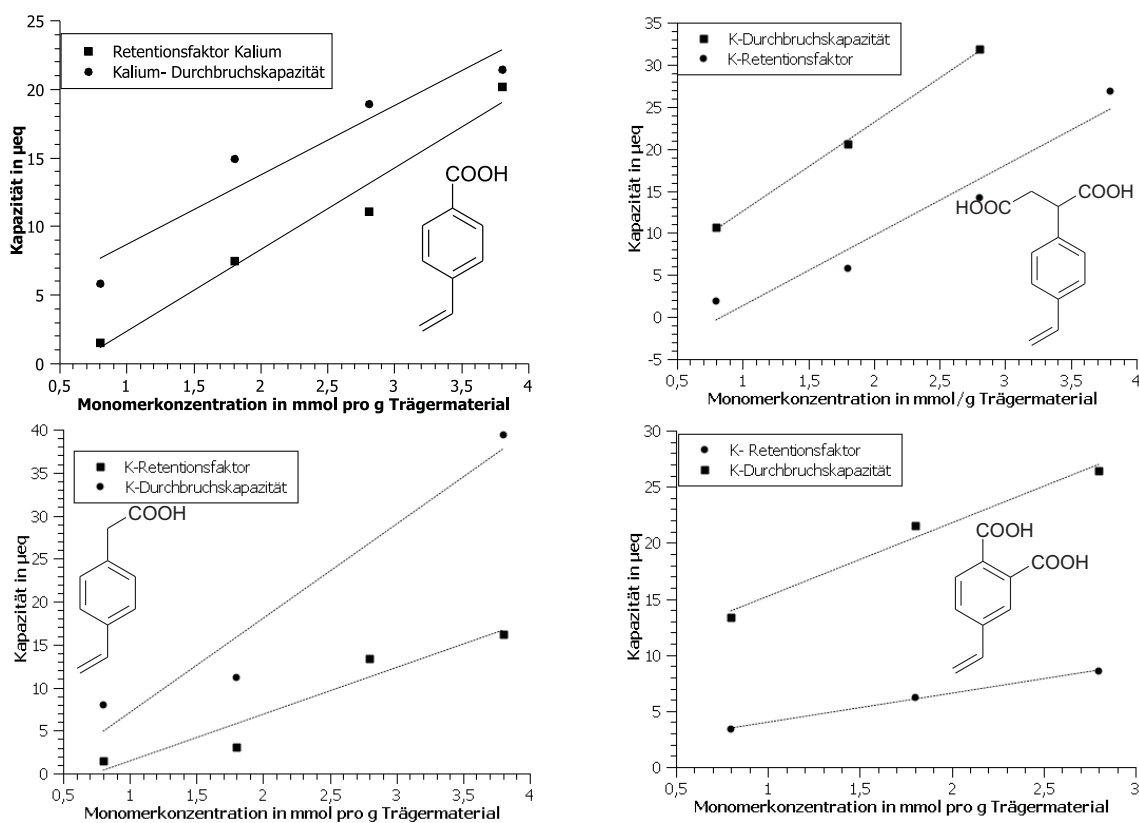


Abbildung 9.7: Bestimmung der Kapazität über Retentionsfaktoren sowie anhand von Durchbruchsvolumina des Kaliumions für die Ionomere Vinylbenzoesäure (links oben), Vinylphenyllessigsäure (links unten), Vinylphenylbernsteinsäure (rechts oben) und Vinylphthalsäure (rechts unten). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension 2·100 mm, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 10 mg/l Kalium.

Die Kapazitäten der erhaltenen Ionenaustauschermaterialien wurden auf verschiedenen Wegen bestimmt. Die durch Elementaranalyse ermittelten Sauerstoffgehalte und die daraus berechneten Kationenaustauscherkapazitäten sind in Tabelle 9.7 und Abbildung 9.6 aufgeführt. Pro kovalent angebundenem Dicarbonsäuremolekül am Trägermaterial sollten doppelt so viele funktionelle Gruppen angebunden werden wie bei den Monocarbonsäuren. Eine Verdoppelung der Kapazität im Vergleich zu den Monocarbonsäuren kann allerdings nur im Falle niedriger Monomerkonzentrationen von Vinylbenzoesäure und Vinylphthalsäure beobachtet werden. Es werden in Bezug auf den Sauerstoffgehalt (s. Abbildung 9.7) immer die erwartungsgemäß höheren Kapazitäten für die bifunktionellen Austauschermaterialien erhalten. Bei der Betrachtung der Retentionsfaktoren für das Kaliumion ist zu beachten, dass für alle Ionomere unterschiedliche Selektivitäten in Bezug auf die Alkalimetallionen beobachtet wurden. Der Retentionsfaktor kann also nur als Vergleich für Ionenaustauscher mit identischer Austauschergruppe und unterschiedlicher Kapazität dienen.

Beim Vergleich vom Graften der Vinylcarbonsäuren mit dem Einsatz der EVOIII-Methode wird deutlich, dass durch die Erhöhung der Monomerkonzentration der Styrolderivate im Gegensatz zu den Vinylcarbonsäuren eine lineare Abhängigkeit zwischen Kapazität und eingesetzter Ionomermenge erreicht wird. Es kann, verglichen mit den Vinylcarbonsäuren, bei gleicher Versuchsdurchführung und identischer Monomer- und Radikalstarterkonzentration eine Kapazitätssteigerung (K-Durchbruchskapazität) um das Dreifache erreicht werden. Dies erleichtert die Synthese eines Ionenaustauschers mit vorhersagbarer und hoher Austauscherdichte erheblich.

Bei allen aufgeführten Kapazitätsbestimmungen wurde bisher nicht berücksichtigt, dass zusätzlich zur Monomerkonzentration der Radikalstarter stöchiometrisch erhöht wurde. Während des Initiierungsschrittes werden möglicherweise Sulfatendgruppen am Ionomer erzeugt, die auch als Säuregruppe wirken und Einfluss auf die Austauscherkapazität nehmen. Untersuchung der dargestellten Ionenaustauschermaterialien mittels ICP-AES auf ihren Schwefelgehalt geben darüber Aufschluss. Die Messungen erfolgten über den gesamten Konzentrationsbereich der eingesetzten Radikalstartermengen bei Ionenaustauschermaterialien, die eine Bernsteinsäurefunktionalität besitzen. Die ermittelten Schwefelgehalte in Abhängigkeit von der eingesetzten Radikalstarterkonzentration sind der nachfolgenden Abbildung 9.8 zu entnehmen. Im Vergleich zu den ermittelten Sauerstoffgehalten mittels Elementaranalyse ist der Schwefelgehalt jedoch vernachlässigbar gering (0,6-0,8%). Die Austauscherkapazität wird somit von der Carbonsäurefunktionalität bestimmt und die erhaltenen Selektivitäten sind auf die schwach sauren Austauschergruppen zurückzuführen. Der Vergleich der unterschiedlichen Kapazitätsbestimmungen zeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den mit Elementaranalyse (O-Gehalt) bestimmten Kapazitäten und der Durchbruchskapazität besteht, wohingegen die Retentionsfaktoren des Kaliumions eine potentielle Abhängigkeit zu den anderen Bestimmungsmethoden zeigen (vgl. Abbildung 9.7).

Sowohl die Kalium-Durchbruchskapazität als auch der Kalium-Retentionsfaktor wurden unter ionenchromatographischen Bedingungen bei einem niedrigen pH-Wert bestimmt. Die Messbedingungen hatten zur Folge, dass die Kapazitätsbestimmungen abhängig von der jeweiligen Säurekonstante und somit von dem Dissoziationsgrad der Austauschergruppe sind. Es wird also eine Aussage über die

9.3. SYNTHESE VON KATIONENAUSTAUSCHERN AUS STYROLCARBONSÄUREN IN ABHÄNGIGKEIT VON IONOMER- UND RADIKALSTARTERKONZENTRATION

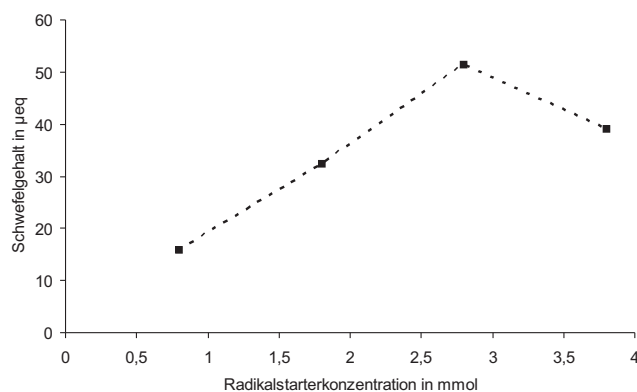


Abbildung 9.8: Bestimmung des Schwefelgehaltes mittels ICP-AES von Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren, die mit einer Monomer- und Radikalstarterkonzentration von 0,8 bis 3,8 mmol funktionalisiert wurden.

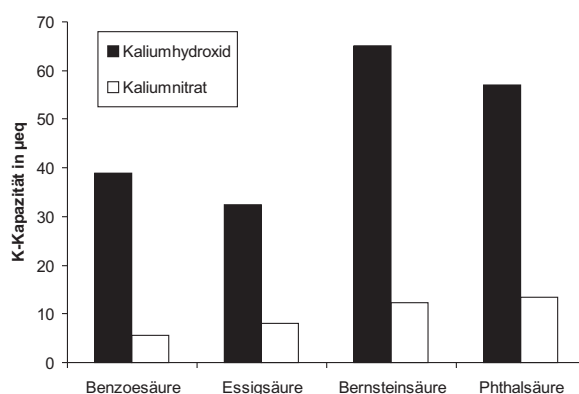


Abbildung 9.9: Vergleich der Durchbruchkapazitäten unterschiedlicher Ionenaustauscher, die sowohl im Sauren als auch im Basischen bestimmt wurden.

unter ionenchromatographischen Standardbedingungen verfügbaren Austauschergruppen getroffen. Für Kapazitätsbestimmungen, die eine Aussage über den Gesamtgehalt der funktionellen Gruppen lieferten, wurde das Verdrängungsverfahren mit Kaliumhydroxid durchgeführt. Bei einem pH-Wert von 11 liegen alle Carbonsäuregruppen vollständig dissoziiert als Carboxylate vor. Ein Vergleich der Kaliumkapazität im Sauren und im Basischen ist in Abbildung 9.9 angeführt. Die Bestimmung wurde für alle zuvor beschriebenen Funktionalitäten im niedrigsten Kapazitätsbereich durchgeführt. Die im Basischen ermittelten Kapazitäten nehmen im Vergleich zur Bestimmung mit Kaliumnitrat im Sauren um Faktor 4 bis 7 höhere Werte an. Eine Korrelation zwischen der Kapazitätssteigerung und dem pK_s -Wert der funktionellen Gruppe ist im Fall der Dicarbonsäuren gegeben.

Zusammenfassend ist festzuhalten:

- Durch Einsatz der Styrolcarbonsäuren in der EVOIII-Methode können Kapazitätsbereiche (K-Durchbruchskapazität) vergleichbar mit kommerziellen Austauschern erreicht werden. Die Kapazitätsbestimmungen der kommerziellen Austauscher wurden unter identischen Bedingungen von *M. Raskop* durchgeführt.
- Der Einfluss des Radikalstarters bezüglich der entstehenden Sulfatendgruppen auf die Austauscherkapazität und somit auf den Retentionsmechanismus ist laut ICP-AES-Messungen vernachlässigbar.
- Die Austauscherkapazität ist vom Eluent-pH-Wert und somit vom Dissoziationsgrad abhängig. Jedoch kann durch einen Vergleich zwischen dynamischer Kapazitätsbestimmungen im Sauren und einer Kapazitätsbestimmung bei einem Neutralisationsprozess nicht auf die Acidität der funktionellen Gruppe geschlossen werden.
- Durch den Einsatz von Dicarbonsäuren werden im Vergleich zu Monocarbonsäuren höhere Kapazitäten erhalten.

9.4 Ionenchromatographische Charakterisierung von Kationenaustauschern in Abhängigkeit der Austauscherstruktur

Nachdem erfolgreich Kationenaustauscher mit ausreichender Kapazität dargestellt wurden, sollten Aussagen über die Abhängigkeit der Selektivität von der Kapazität getroffen werden. Es wird erwartet, dass mit steigender Austauscherkapazität auch eine größere Selektivität innerhalb einer Analytgruppe erzielt wird.

Erstmals können über den Vergleich der unterschiedlichen Ionomere bei gleichbleibender Funktionalisierungsreaktion Kenntnisse über die Abhängigkeit der Selektivität eines schwach sauren Kationenaustauschers vom Austauschertyp und von der Austauschergruppe getroffen werden.

Es können folgende Eigenschaften untersucht werden:

- Austauschertyp (beschränkt auf Carbon- und Phosphonsäuregruppen),
- Anzahl der funktionellen Gruppen,
- Spacerlänge zwischen Trägermaterial und Säurefunktion,
- Abstand der Carbonsäuregruppen zueinander und
- mit allen drei genannten Punkten einhergehend die Protonenaffinität der funktionellen Gruppe.

Die nachfolgenden ionenchromatographischen Messungen wurden unsupprimiert und daher mit einer relativ geringen Empfindlichkeit insbesondere bei höheren Säurekonzentrationen durchgeführt. Des Weiteren wurden Säulenkörper mit kleinerem Innendurchmesser ($2 \cdot 100$ mm) verwendet, die schlechtere Packungen im Vergleich zu Säulen mit einem „Standard“-Innendurchmesser (4 mm) aufweisen können. Aufgrund dieser Messbedingungen sind im nachfolgenden Abschnitt keine Bestimmungen von Signalsymmetrien, Trenneffizienzen und Auflösungen aufgeführt.

In den nachfolgenden Abschnitten werden zunächst Änderungen der Kationenaustauschereigenschaften in Abhängigkeit von der Kapazität für einen ausgewählten Austauschertyp besprochen. Anschließend folgt ein Vergleich der chromatographischen Eigenschaften verschiedener Ionomere innerhalb eines Kapazitätsbereiches der Selektivitäten mit den eventuell daraus folgenden unterschiedlichen Retentionsmechanismen.

9.4.1 Vinylbenzoesäure

Die Vinylbenzoesäure weist für die eingesetzten Monocarbonsäuren die höchste Acidität und die kürzeste Spacerlänge auf. Das Monomer tendiert, verglichen mit den benzyllischen Styrolcarbonsäuren, stärker zur Homopolymerisation, wie es in Kapitel 8 beschrieben wurde. Vinylbenzoesäure lieferte nach Anwendung der EVO-Methode Kationenaustauscher in einem Kapazitätsbereich von 5,5 - 21,5 $\mu\text{eq/g}$ (K-Durchbruchskapazität).

Werden die Retentions- bzw. Selektivitätsfaktoren der unterschiedlich kapazitiven Austauscher betrachtet, ist die zu erwartende proportionale Abhängigkeit der Selektivität von der Kapazität zu erkennen. Einzig die Trennung von Natrium und Ammonium erfährt beim Einsatz höher kapazitiver

Austauschermaterialien keine Verbesserung. Die Selektivitäten sind für die Alkalimetallionen bei den gewählten Elutionsbedingungen ab einer eingesetzten Monomerkonzentration von 1,8 mmol ausreichend (vgl. Abbildung 9.10). Gleichzeitig eluieren die Erdalkalimetallionen, bedingt durch die Elektroselektivität, viel langsamer, so dass die Retentionszeiten der zweiwertigen Kationen bei der gewählten Salpetersäurekonzentration von 5 mmol/l HNO_3 bis auf 350 Minuten ansteigen (vgl. Abbildung 9.11).

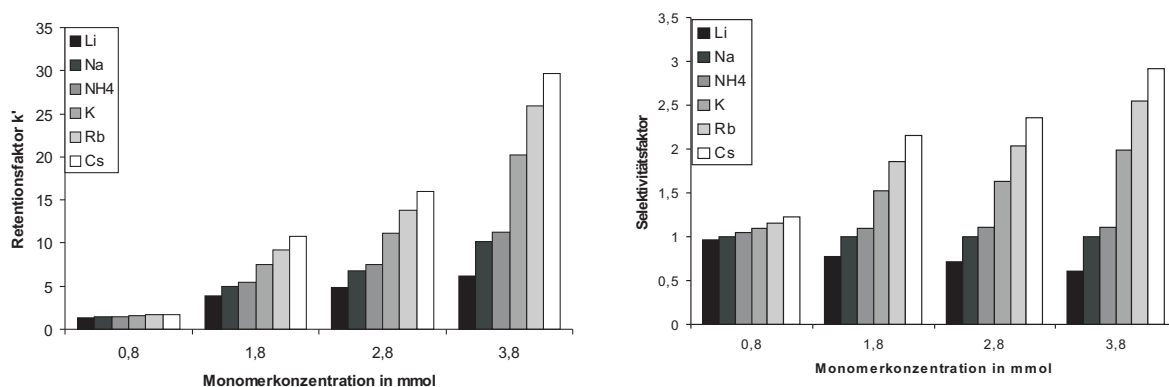


Abbildung 9.10: Retentions- und Selektivitätsfaktoren der Alkalimetallionen (bezogen auf das Natriumion) bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit Vinylbenzoesäure funktionalisiert wurden, in Abhängigkeit von der eingesetzten Monomer- und Radikalstarterkonzentration. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb und Cs.

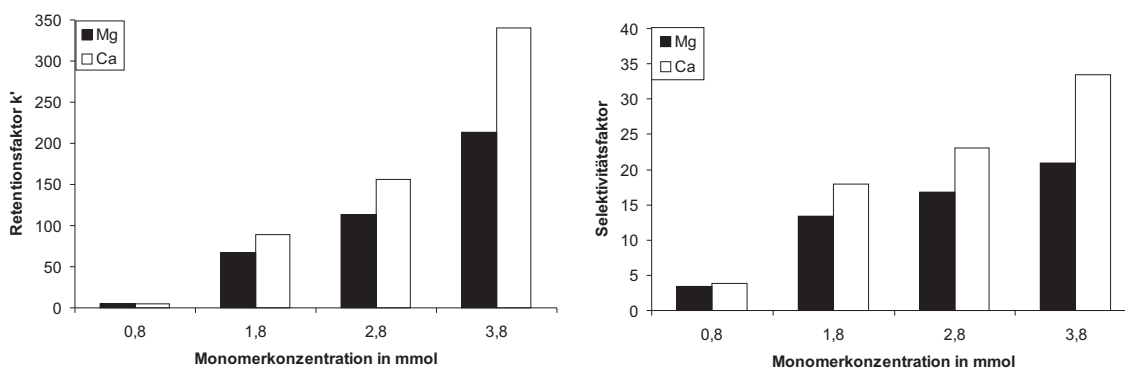


Abbildung 9.11: Retentions- und Selektivitätsfaktoren der Erdalkalimetallionen (bezogen auf das Natriumion) bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit Vinylbenzoesäure funktionalisiert wurden, in Abhängigkeit von der eingesetzten Monomer- und Radikalstarterkonzentration. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 10 mg/l: Mg und Ca.

Bei der Untersuchung der Vinylbenzoesäureaustauscher wurde die Eluentkonzentration für den jeweiligen Kapazitätsbereich so gewählt, dass sich für die zweiwertigen Ionen eine Retentionszeit zwischen

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

10 und 15 Minuten ergibt.

Für die niederkapazitiven Austauscher kann lediglich eine Gruppentrennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen erreicht werden, wie am Chromatogramm in Abbildung 9.12 zu erkennen ist. Auch beim Einsatz schwächer konzentrierter Eluenten wird fast ausschließlich eine Verschiebung der Retentionszeiten und keine verbesserte Selektivität innerhalb einer Gruppe gleichgeladener Ionen beobachtet.

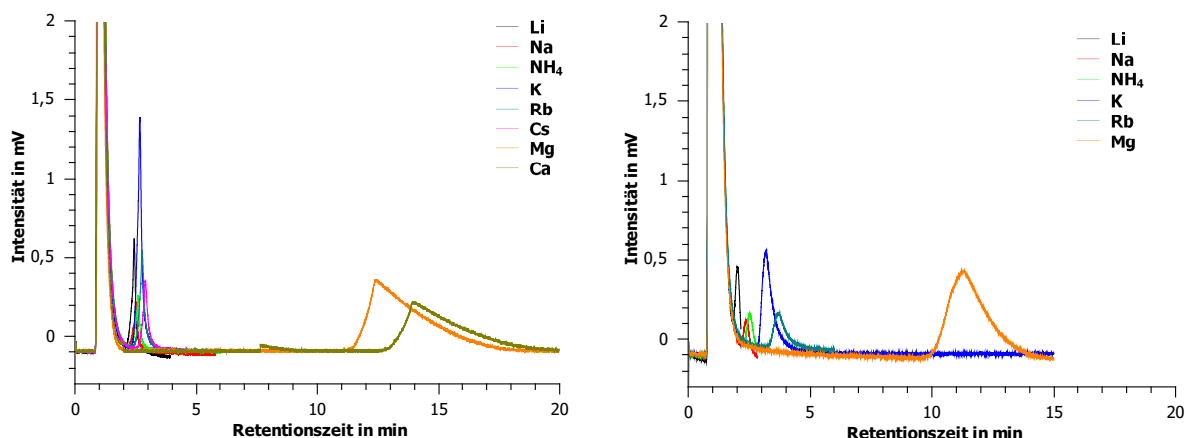


Abbildung 9.12: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 0,8 mmol Vinylbenzoesäure (VBSSstandard, links) oder mit 1,8 mmol Vinylbenzoesäure (VBSerhöht1, rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 2,2 mmol/l HNO₃ (links) oder 10 mmol/l HNO₃ (rechts), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

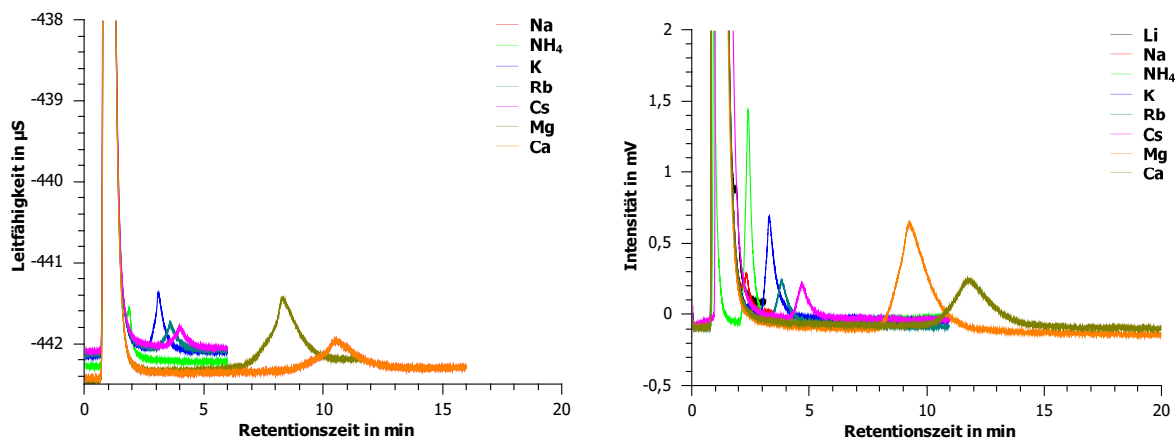


Abbildung 9.13: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 2,8 mmol Vinylbenzoesäure (VBSerhöht2, links) oder mit 3,8 mmol Vinylbenzoesäure (VBSerhöht3, rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 15 mmol/l HNO₃ (links) oder 17 mmol/l HNO₃ (rechts), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Mit einer höheren Austauscherdichte werden größere Selektivitätsunterschiede zwischen gleichgeladenen Analytionen erreicht. Allerdings eluieren die kleinen Ionen Lithium, Natrium und Ammonium bei bzw. in der Totzeit (vgl. Abbildung 9.13) und die Auflösung zwischen Kalium und Rubidium ist zu gering. Für den höchstkapazitiven Austauscher ist unter den gewählten Elutionsbedingungen eine Trennung von Ammonium, Kalium, Cäsium, Magnesium und Calcium gewährleistet.

Der Einsatz einer Monocarbonsäure mit phenylständiger Austauschergruppe führt zu besseren Selektivitäten, als es unter anderem von *L. M. Nair* oder von *J. Morris* für Austauscher mit einer Monocarbonsäurefunktionalität beobachtet wurde.[23], [21] Für die Alkalimetallionen wird eine deutlich bessere Selektivität als der in der Literatur beschriebene Summenpeak für die einwertigen Ionen erreicht. Unabhängig von der Kapazität ist die Auflösung von Natrium und Ammonium gering. Die insgesamt für eine Monocarbonsäure im Vergleich zu den publizierten Daten erhaltene gute Trennung liegt u.a. in der höheren Acidität der Vinylbenzoesäure ($pK_s = 4,29$) begründet. Im Vergleich zu der von *Nair* beschriebenen Methacrylsäure ($pK_s = 4,66$) stehen mehr Gruppen zum Ionenaustausch zur Verfügung.[23] Der Einfluss der unterschiedlichen Funktionalisierungsverfahren kann nicht beurteilt werden.

Die beobachteten Selektivitäten der Benzoessäure-Austauscher sollten im Falle der Monocarbonsäuren einzig durch einen Retentionsmechanismus, der ausschließlich auf Ionenaustausch basiert, verursacht werden. Zur Überprüfung dieser Aussage wurde das Retentionsmodell von *P. Haddad*, welches im Kapitel 2 näher erläutert wird, auf die Austauscher angewendet. Idealerweise sollten für die monovalenten Kationen effektive Ladungen von +1 und für die Erdalkalimetallionen effektive Ladungen von +2 ermittelt werden. Die Auftragung ist in den Abbildungen 9.14 und 9.15 für alle Kapazitätsbereiche aufgeführt.

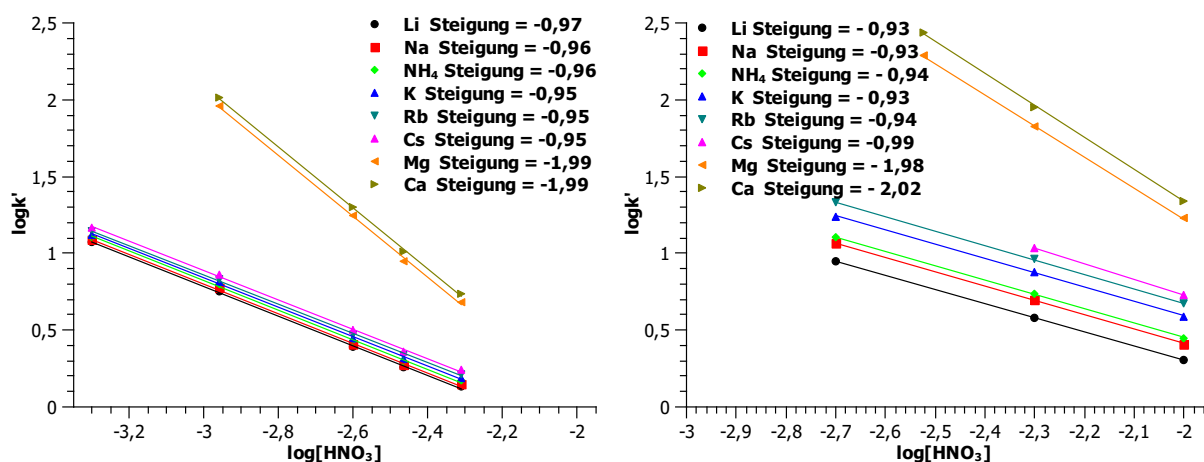


Abbildung 9.14: Bestimmung der effektiven Ladung der ein- und zweiwertigen Ionen an der Säule VBS-Standard (links) und VBSerhöht1 (rechts). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

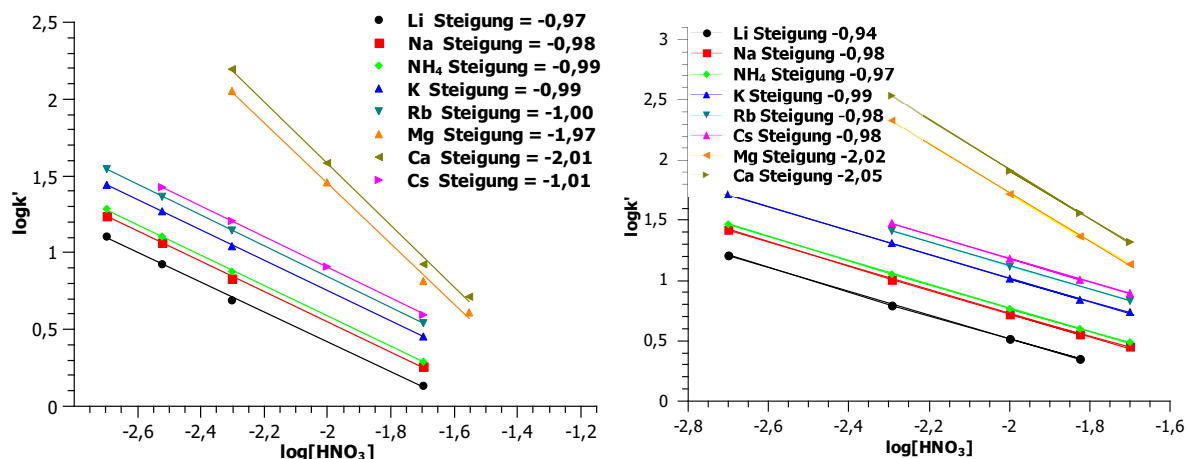


Abbildung 9.15: Bestimmung der effektiven Ladung der ein- und zweiwertigen Ionen an der Säule VBSerhöht2 (links) und VBSerhöht3 (rechts). Bestimmung der effektiven Ladung der ein- und zweiwertigen Ionen an der Säule VBSStandard. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Tabelle 9.8: Ermittelte effektive Ladungen der Alkali- und Erdalkalimetallionen an Vinylbenzoesäure-Ionenaustauschern.

| Säule | VBSStandard | VBSerhöht1 | VBSerhöht2 | VBSerhöht3 |
|-----------------|---------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| Li | 0,97 +/- 0,02 | 0,93 +/- 0,00 ₃ | 0,97 +/- 0,02 | 0,94 +/- 0,02 |
| Na | 0,96 +/- 0,02 | 0,93 +/- 0,00 ₉ | 0,98 +/- 0,01 | 0,98 +/- 0,02 |
| NH ₄ | 0,96 +/- 0,02 | 0,94 +/- 0,00 ₅ | 0,99 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,01 |
| K | 0,95 +/- 0,02 | 0,93 +/- 0,01 | 0,99 +/- 0,00 ₄ | 0,99 +/- 0,01 |
| Rb | 0,95 +/- 0,02 | 0,94 +/- 0,01 | 1,00 +/- 0,00 ₃ | 0,98 +/- 0,02 |
| Cs | 0,95 +/- 0,02 | 0,99 | 1,01 +/- 0,00 ₅ | 0,98 +/- 0,01 |
| Mg | 1,99 +/- 0,05 | 2,02 +/- 0,03 | 1,97 +/- 0,07 | 2,02 +/- 0,04 |
| Ca | 1,99 +/- 0,04 | 2,09 +/- 0,05 | 2,01 +/- 0,07 | 2,05 +/- 0,03 |

Die in Tabelle 9.8 aufgeführten effektiven Ladungen bestätigen die Annahme, dass einzig Ionenaustausch den Retentionsmechanismus unter sauren Elutionsbedingungen bestimmt. Es wurden keine deutlichen Abweichungen von den oben genannten effektiven Ladungen und kein Einfluss der Austauscherkapazität auf die erhaltenen effektiven Ladungen beobachtet.

Es ist somit möglich, durch den Einsatz einer relativ aciden Styrolmonocarbonsäure ausreichend kapazitive Kationenaustauscher herzustellen und zudem eine simultane Trennung der größeren Alkalimetallionen und der Erdalkalimetallionen unter isokratischen Bedingungen zu erreichen. Neben dem Ionenaustausch ist kein weiterer Retentionsmechanismus, wie z.B. Komplexbildung, durch den Einsatz komplexierender Eluenten nötig und kein chelatisierender Effekt der Austauschergruppen beobachtbar.

9.4.2 Vinylphenylessigsäure

Vinylphenylessigsäure ist strukturell den für die Anionenchromatographie verwendeten Ionomeren am ähnlichsten. Die Austauschergruppe befindet sich in benzyllischer Position und verfügt nur über eine Monofunktionalität. Es ist zugleich die schwächste Säure, welche als Styrolderivat in der EVO-Methode eingesetzt wurde. Allerdings ist mit einer pK_s -Differenz von 0,03 im Vergleich zur Vinylbenzoesäure kein Unterschied zwischen beiden Monocarbonsäuren feststellbar. Durch den Einsatz dieser Monocarbonsäure konnten Kaliumdurchbruchskapazitäten erhalten werden, die in einem Bereich von 8 - 39 $\mu\text{eq/g}$ liegen und somit höher sind als für Vinylbenzoesäure.

Die Kapazitätserhöhung folgt aus den unterschiedlichen Stabilitäten der entstehenden Radikale während des Graftingprozesses. Für Vinylphenylessigsäure wurde bei einer Reaktionstemperatur von 343 K eine deutlich langsamere Homopolymerisationsgeschwindigkeit (Faktor 1/3) im Vergleich zur Vinylbenzoesäure ermittelt. Diese Messergebnisse lassen sich mit der besseren Stabilisierung des entstehenden Radikals der Vinylphenylessigsäure aufgrund einer zusätzlichen Alkylgruppe erklären. Wegen der geringeren Homopolymerisationstendenz verweilt das gebildete Radikal während des Graftschrittes länger in der Reaktionslösung und verfügt über mehr Anbindungsmöglichkeiten an das Trägermaterial, wohingegen das Radikal der Vinylbenzoesäure instabiler ist und neben dem Pfropfprozess auch die deutlich schnellere Homopolymerisation eingeht.

Eine Erhöhung der Kapazität durch Verwendung noch höherer Vinylphenylessigsäure- und Radikalstarterkonzentrationen scheint möglich. Allerdings werden für diese Austauscherfunktion nur schlechte Selektivitäten bezüglich der Alkalimetallionen erreicht bei gleichzeitig längeren Elutionszeiten, verglichen mit der Vinylbenzoesäure (vgl. Abbildung 9.16). Da die Retentionszeiten für die Erdalkalimetallionen beim Austauscher mit der höchsten Kapazität Werte von über 500 Minuten annehmen, wurden diese nicht mehr bestimmt und sind deshalb in Abbildung 9.17 nicht aufgeführt.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

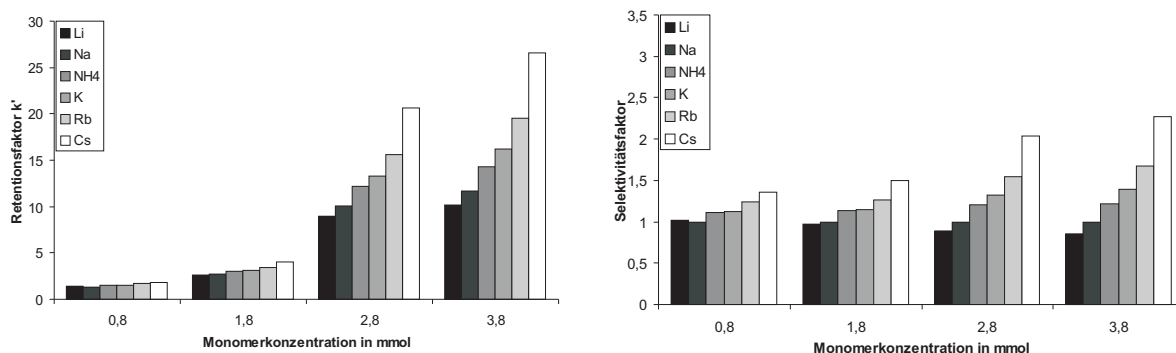


Abbildung 9.16: Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na) der Alkalimetallionen bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit verschiedenen Monomerkonzentrationen an Vinylphenyl-essigsäure funktionalisiert wurden. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: $2 \cdot 100$ mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: $5 \mu\text{l}$, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb und Cs.

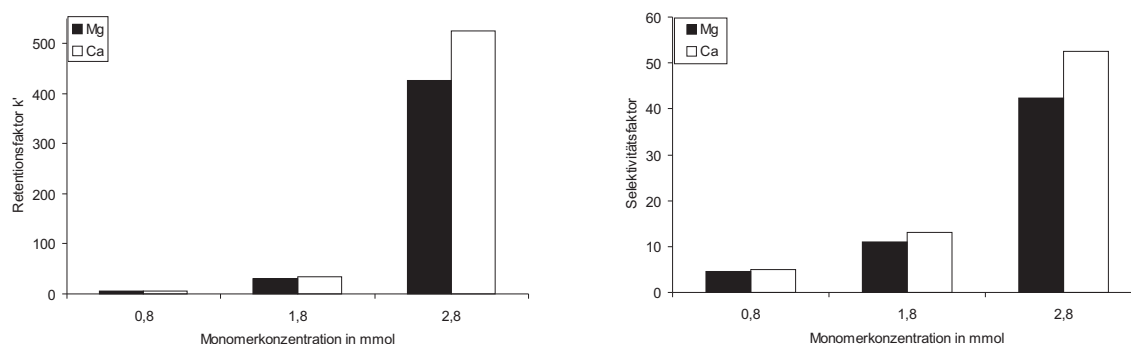


Abbildung 9.17: Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na) der Erdalkalimetallionen bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit verschiedenen Monomerkonzentrationen an Vinylphenyl-essigsäure funktionalisiert wurden. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: $2 \cdot 100$ mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: $5 \mu\text{l}$, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 10 mg/l: Mg und Ca.

Der große Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen auf Austauschermaterialien mit benzyli-scher Funktionalität macht deutlich, dass auch die Position der Austauscherfunktion und nicht nur die erhaltene Austauscherkapazität einen großen Einfluss auf die Selektivität ausübt. Für Austauschergruppen in phenylischer Position werden bessere Trennungen der Alkalimetallionen erreicht. Im Fall der Monocarbonsäuren ist keine Möglichkeit einer Komplexierung durch Chelatbildung zwischen den Austauschergruppen und den Analytione-n gegeben, wie es aus der Anwendung des Retentionsmodells von *Haddad* sichtbar wird. Daher können die Selektivitäten nur durch zwei Faktoren beeinflusst werden. Zum einen ist die niedrigere Acidität zu nennen, die aufgrund der geringen Differenz zur Vinylbenzoesäure den kleineren Einfluss haben sollte, zum anderen die Spacerlänge zwischen Trägermaterial und funktioneller Gruppe, welche die Hauptursache für den Unterschied zwischen den beiden Monocarbonsäuren darstellt.

Die doppellogarithmische Auftragungen der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration bestimmt an Austauschermaterialien, welche mit 0,8 mmol und 1,8 mmol Vinylphenylelessigsäure synthetisiert wurden, sind der Abbildung 9.18 zu entnehmen. Für eine erhöhte Monomerkonzentration von 2,8 mmol und 3,8 mmol ergaben sich die in Abbildung 9.19 gezeigten effektiven Ladungen ein- und zweiwertiger Ionen. Eine Übersicht aller ermittelten effektiven Ladungen für Austauscher, die mit Vinylphenylelessigsäure funktionalisiert wurden, zeigt Tabelle 9.9. Auch hier wird die Erwartung, dass keine Abweichungen vom idealen Verhalten, also effektive Ladungen von +1 für Alkali- und +2 für Erdalkalimetallionen, aufzufinden ist, bestätigt. Des Weiteren kann keine Kapazitätsabhängigkeit des Retentionsmodells beobachtet werden. Es zeigt sich zusätzlich, dass durch alleinige Betrachtung der effektiven Ladungen keine Aussage über den zu erwartenden Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen getroffen werden kann.

Die Chromatogramme von Ionenaustauschern, die mit Vinylphenylelessigsäure funktionalisiert wur-

Tabelle 9.9: Ermittelte effektive Ladungen der Alkali- und Erdalkalimetallionen von Vinylphenylelessigsäure.

| Säule | ARS149Standard | ARS149erhöht1 | ARS149erhöht2 | ARS149erhöht3 |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|
| Li | 0,99 +/- 0,01 | 0,98 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,01 | 0,96 +/- 0,00 ₂ |
| Na | 1,00 +/- 0,00 ₃ | 0,95 +/- 0,01 | 0,98 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,00 ₃ |
| NH ₄ | 1,01 +/- 0,01 | 0,95 +/- 0,01 | 0,98 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,00 ₃ |
| K | 1,01 +/- 0,00 ₃ | 0,96 +/- 0,00 ₃ | 0,98 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,00 ₃ |
| Rb | 1,01 +/- 0,01 | 0,96 +/- 0,00 ₁ | 0,99 +/- 0,01 | 0,99 +/- 0,01 |
| Cs | 1,01 +/- 0,01 | 0,96 +/- 0,01 | 0,99 +/- 0,03 | 1,00 +/- 0,01 |
| Mg | 1,97 +/- 0,04 | 1,94 +/- 0,01 | 2,12 +/- 0,07 | 2,06 +/- 0,05 |
| Ca | 1,98 +/- 0,05 | 1,88 +/- 0,05 | 2,13 +/- 0,07 | 2,08 +/- 0,04 |

den, zeigen eine Gruppentrennung gleichgeladener Analytione-n unabhängig von der Kapazität des synthetisierten Austauschermaterials (Abbildungen 9.20 und 9.21). Alkalimetallionen eluieren bei gleichzeitiger Analyse der Erdalkalimetallionen sehr nahe bzw. mit der Systemzeit. Eine Trennung der Erdalkalimetallionen ist unter den gewählten Elutionsbedingungen mit den höher kapazitiven Monocarbonsäureaustauschern erfolgreich.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

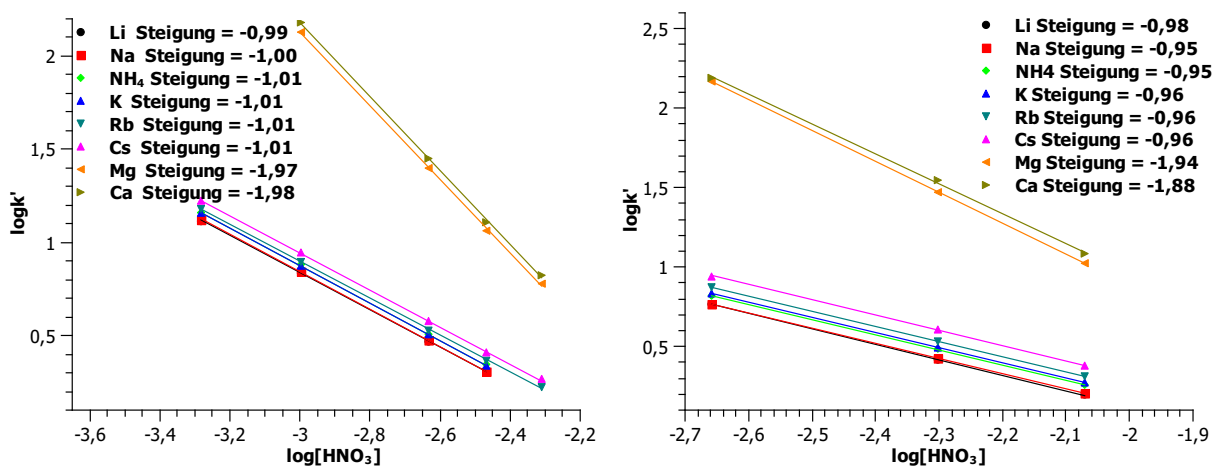


Abbildung 9.18: Bestimmung der effektiven Ladung der ein- und zweiwertigen Ionen an der Säule ARS149Standard (0,8 mmol Vinylphenylelessigsäure, links) und ARS180erhöht1 (1,8 mmol Vinylphenylelessigsäure, rechts). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

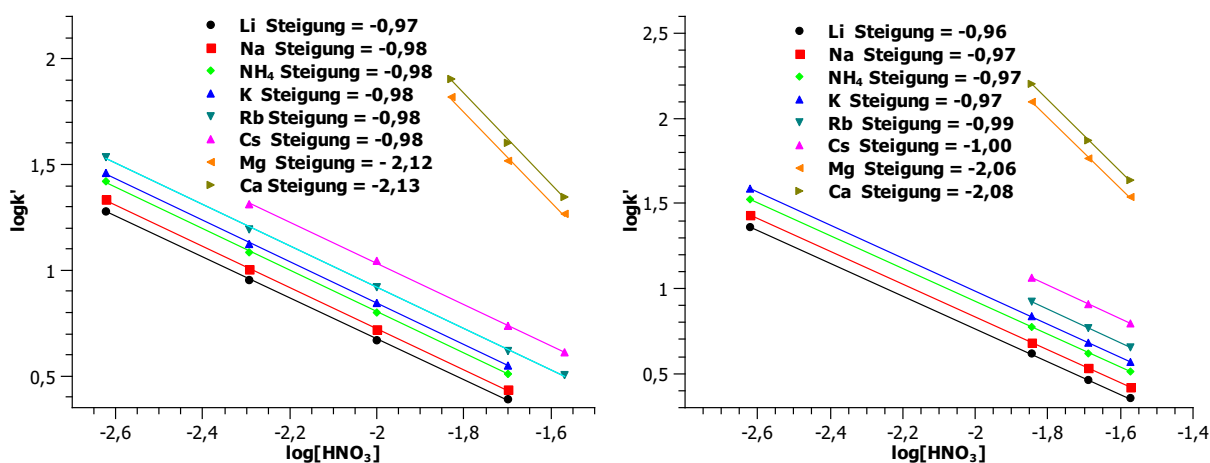


Abbildung 9.19: Bestimmung der effektiven Ladung der ein- und zweiwertigen Ionen an der Säule ARS149erhöht2 (2,8 mmol Vinylphenylelessigsäure, links) und an der Säule ARS149erhöht3 (3,8 mmol Vinylphenylelessigsäure, rechts). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

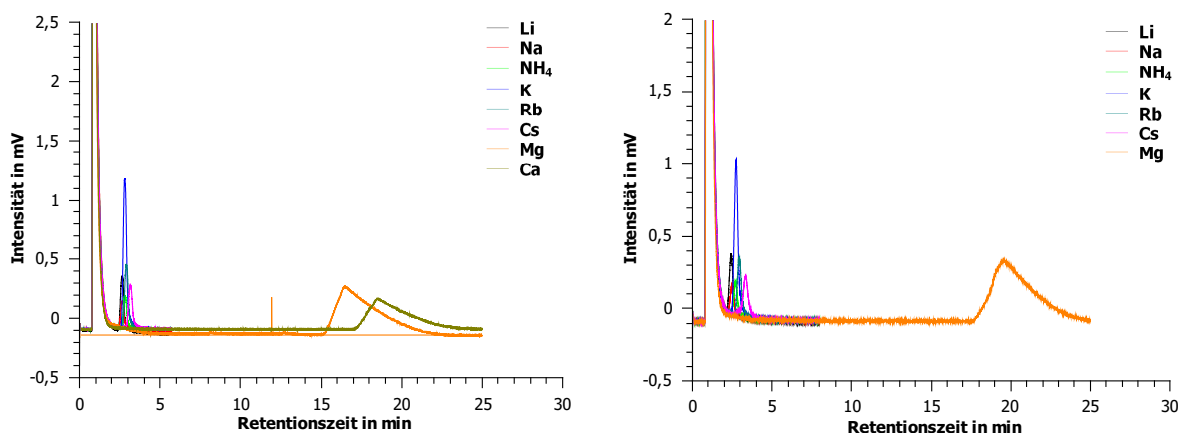


Abbildung 9.20: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 0,8 mmol Vinylphenylessigsäure (links) oder 1,8 mmol Vinylphenylessigsäure (rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 2,3 mmol/l HNO₃ (links) oder 5 mmol/l HNO₃ (rechts), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

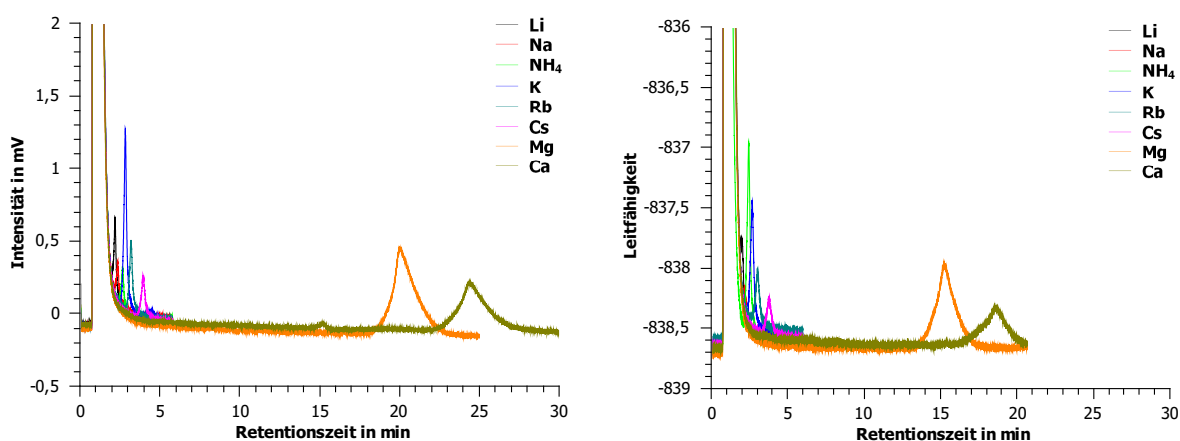


Abbildung 9.21: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 2,8 mmol Vinylphenylessigsäure (links) oder 3,8 mmol Vinylphenylessigsäure (rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 20 mmol/l HNO₃ (links) oder 28 mmol/l HNO₃ (rechts), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

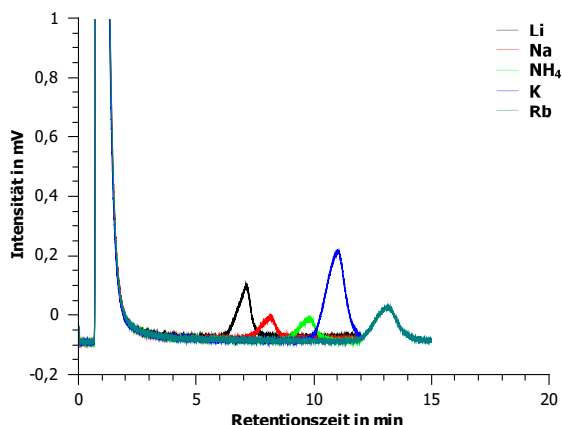


Abbildung 9.22: Trennung der einwertigen Kationen an einem Austauscher, welcher mit 3,8 mmol Vinylphenylelessigsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K und Rb.

Für die Standardapplikation der Kationenchromatographie, der simultanen Analyse von mono- und divalenten Kationen, ist demnach eine benzyllische Monocarbonsäure nicht geeignet. Die Trennung der einwertigen Kationen mit dem höchstkapazitiven Austauscher ist im Chromatogramm in Abbildung 9.22 gezeigt. Diese ist bei einer verbesserten Selektivität von Natrium und Ammonium im Vergleich zum Benzoesäure-Austauschermaterial prinzipiell möglich.

Der Einsatz von Vinylphenylelessigsäure in der EVO-Methode zeigt, dass die für die Vinylcarbonsäuren beobachtete Abhängigkeit zwischen Kapazität und Selektivität nicht überall gilt. Auch der in der Literatur postulierte Weg der Selektivitätsänderung eines Kationenaustauschers durch Änderung des Austauschertyps hat keine Allgemeingültigkeit. Das Beispiel der Vinylphenylelessigsäure zeigt, dass auch mit relativ hohen Austauscherkapazitäten nicht automatisch eine simultane und isokratische Analyse mit erhöhter Eluentkonzentration erreicht werden kann. Dennoch ist die Änderung der Selektivität über Variation des Austauschertyps auch für schwach saure Kationenaustauscher möglich.

9.4.3 Vinylphenylbernsteinsäure

Für Vinylphenylbernsteinsäure sind aufgrund der Anordnung der Carbonsäuren im C2-Abstand analog zu dem Copolymer Polybutadienmaleinsäureanhydrid gute Selektivitäten für gleichgeladene Analytationen und ein geringer Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen zu erwarten.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse für die Monocarbonsäuren werden die erforderlichen Selektivitäten vermutlich erst bei höheren Kapazitäten auftreten, da hier eine hohe Oberflächenfunktionalisierung gewährleistet ist. Nachteilig könnte sich die benzyliche Position der Carbonsäurefunktionen auswirken, wie es schon bei der Vinylphenylelessigsäure beobachtet wurde.

Die Acidität der Vinylphenylbernsteinsäure ist mit einem pK_s -Wert der ersten Säuregruppe von 3,9 statt 4,3 höher als die der Monocarbonsäuren. Das Monomer weist geringe Tendenzen zur Homopolymerisation auf, deshalb konnten die höchsten Austauscherkapazitäten mit dieser Dicarbonsäure erhalten werden.

Der Vergleich der in den Abbildungen 9.23 und 9.24 aufgeführten Retentions- und Selektivitätsfaktoren zeigt anfangs den Trend, dass mit steigender Kapazität auch eine bessere Selektivität innerhalb einer Analytgruppe und damit einhergehend ein größerer Unterschied der Retentionszeiten zwischen mono- und bivalenten Kationen existiert. Für den höchst kapazitiven Austauscher zeigt sich jedoch ein Gegensatz zu den Monocarbonsäureaustauschern. Während für die Alkalimetallionen noch eine Selektivitätsverbesserung zu beobachten ist, bleibt der Abstand zwischen Natrium- und Magnesiumionen unverändert. Der Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen wird in diesem Kapazitätsbereich kleiner, womit das geforderte Ziel für den Einsatz einer Dicarbonsäure erreicht wird.

Des Weiteren wird mit der Vinylphenylbernsteinsäure eine bessere Auflösung zwischen Natrium und Ammonium im Vergleich zur Vinylbenzoesäure erreicht. Sie nimmt dabei identische Werte zur Vinylphenylelessigsäure an. Die ionenchromatographischen Messungen zeigen für die niedrig kapazitiven Kationenaustauscher ebenfalls eine Gruppentrennung der Alkali- und Erdalkalimetallionen (vgl. Abbildung 9.25). Mit steigender Kapazität erhöht sich die Selektivität gleichgeladener Analytationen mit unterschiedlichem Ionenradius. Für die beiden höchstkapazitiven Kationenaustauscher gelingt mit Ausnahme des Analytationenpaares Na/NH_4 die Trennung aller Analytationen innerhalb von 20 Minuten (Abbildung 9.26). Somit wird die Hypothese bestätigt, dass durch den Einsatz PBDMA-analoger Styrolcarbonsäuren in der EVO-Methode eine Synthese schwach saurer Kationenaustauscher, die eine simultane Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen unter isokratischen Bedingungen gewährleisten, möglich ist.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

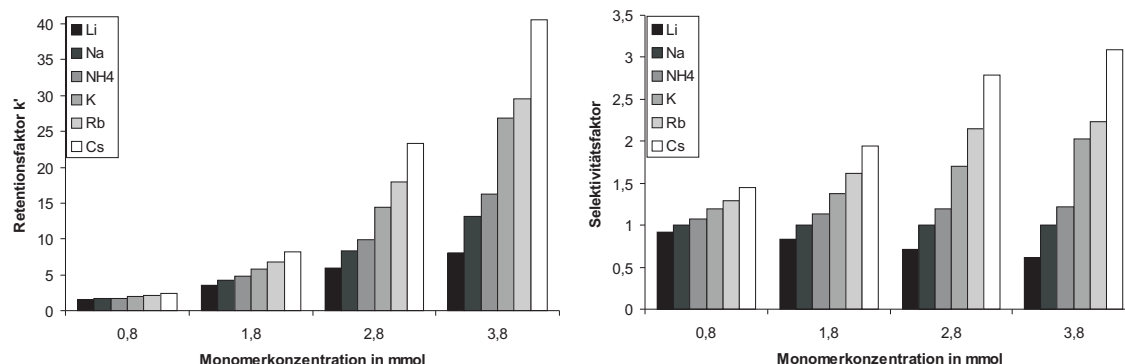


Abbildung 9.23: Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na) der Alkalimetallionen bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit verschiedenen Monomerkonzentrationen an Vinylphenylbernsteinsäure funktionalisiert wurden. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb und Cs.

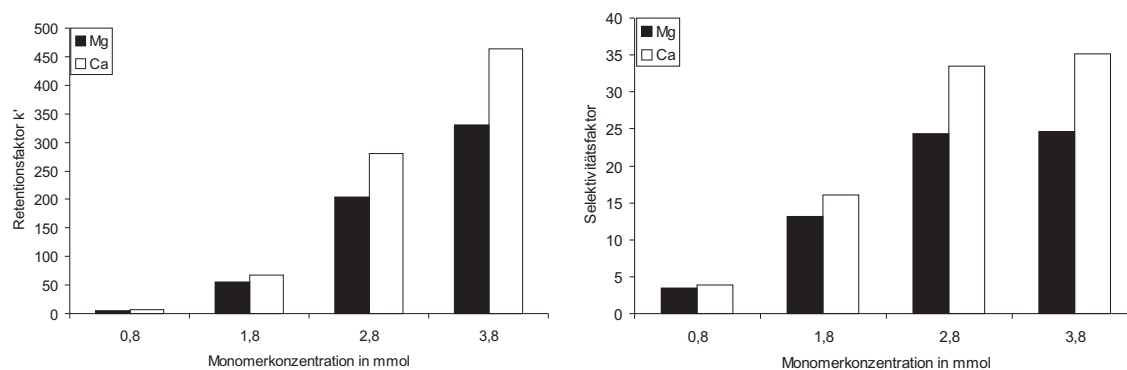


Abbildung 9.24: Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na) der Erdalkalimetallionen bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit verschiedenen Monomerkonzentrationen an Vinylphenylbernsteinsäure funktionalisiert wurden. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 10 mg/l: Mg und Ca.

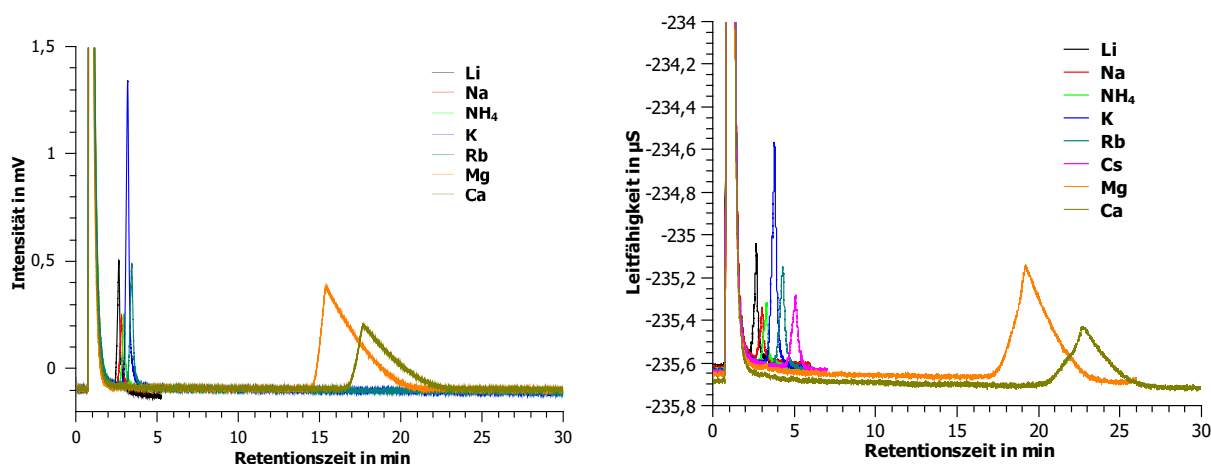


Abbildung 9.25: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 0,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure (links) oder 1,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure (rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 2 mmol/l HNO₃ (links) oder 7 mmol/l HNO₃ (rechts), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Mg und Ca.

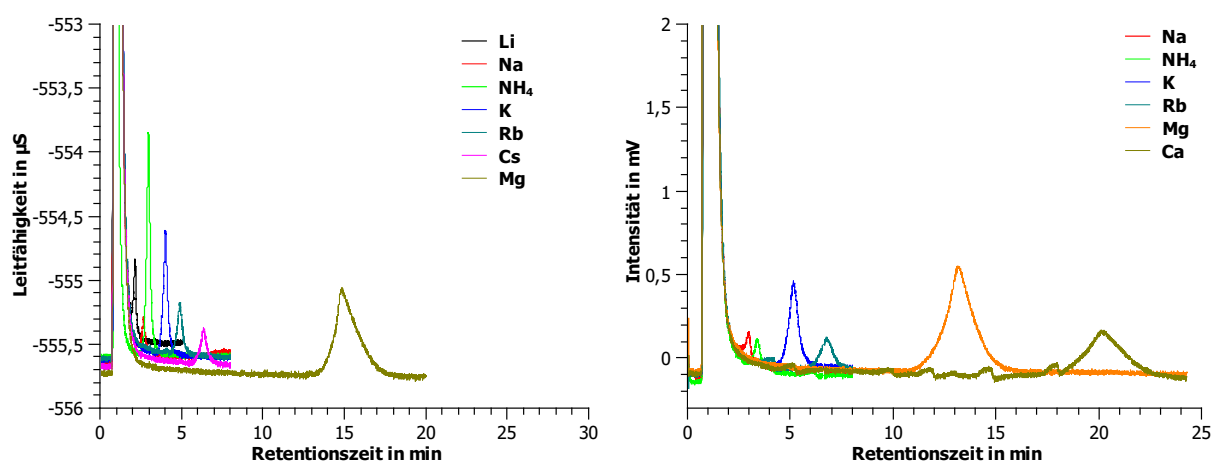


Abbildung 9.26: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 2,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure (links) oder 3,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure (rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 17 mmol/l HNO₃ (links) oder 20 mmol/l HNO₃ (rechts), unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs und Mg.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

Die Verringerung des Retentionszeitunterschiedes kann verschiedenen Ursachen haben. Zum einen wird durch die Einführung einer zweiten Säuregruppe die Acidität der ersten Carbonsäure erhöht, wodurch die Säurestärke größer ist als die der Monocarbonsäure. Zum anderen ist durch den Einsatz einer Dicarbonsäure im C2-Abstand eine Komplexierung der kleinen Analytionen (Alkalimetallionen) durch Ausbildung eines Siebenring-Chelatkomplexes möglich. Sie hätte zur Folge, dass sich einwertige Kationen quasi wie Zweiwertige verhalten. Einen Retentionsmechanismus, der neben Ionenaustausch auch auf Chelationen chromatographie beruht, müsste anhand des bekannten Retentionsmodells überprüfbar sein.

Für die niederkapazitiven Säulen ergaben sich für die einwertigen und die zweiwertigen Kationen, die in Abbildung 9.27 gezeigten linearen Abhängigkeiten. Bei größeren Monomerkonzentrationen

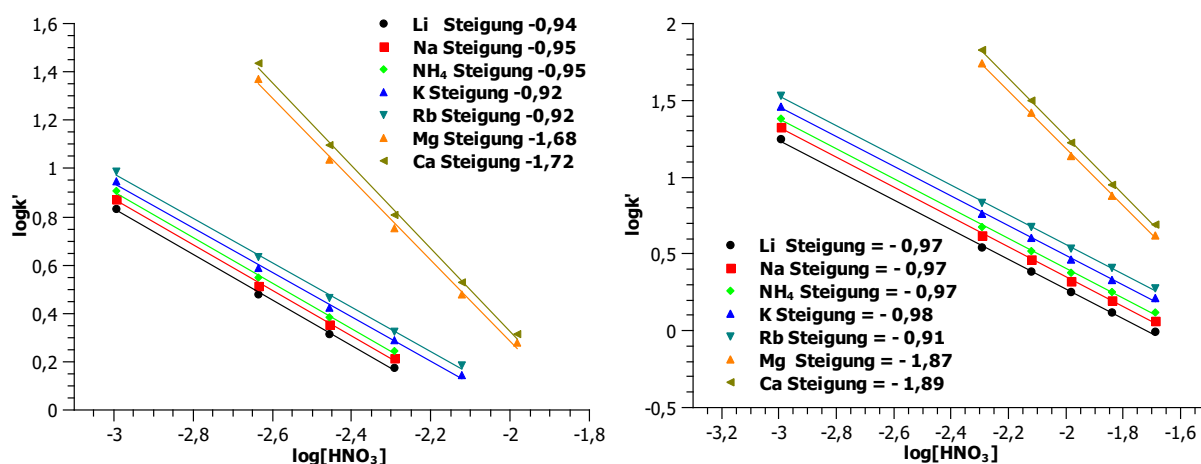


Abbildung 9.27: Bestimmung der effektiven Ladungen für ein- und zweiwertige Kationen an der Säule ARS128Standard (0,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure, links) und an der Säule ARS128erhöht1 (1,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure, rechts). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

der Vinylphenylbernsteinsäure lassen sich für die ein- und zweiwertigen Ionen nach Anwendung des Retentionsmodells die effektiven Ladungen aus Abbildung 9.28 ermitteln. Es wurden abhängig von der Kapazität des Austauschermaterials unterschiedliche effektive Ladungen für die Erdalkalimetallionen ermittelt. Bei niederkapazitiven Austauschern wurden effektive Ladungen unter zwei für die Erdalkalimetallionen bestimmt. Jedoch erreichen die effektiven Ladungen einen Wert von +2 bei steigender Kapazität (Tabelle 9.10). Beim Einsatz eines niederkapazitiven bifunktionellen Kationenaustauschers ist also die effektive Ladung der Erdalkalimetallionen verringert. Dieser Effekt widerspricht der Idee eines komplexierenden Ionenaustauschers für Alkalimetallionen, gleichzeitig wird dennoch der gewünschte Effekt, die Verringerung des Selektivitätsunterschiedes zwischen mono- und divalenten Kationen, erreicht. Ein Erklärungsversuch für diese Beobachtung wird im Nachfolgenden gegeben.

Bei kleineren Kapazitäten, also einer niedrigen Austauscherdichte auf dem Polymerträger, stehen nur vereinzelte Dicarbonsäuren für den Ionenaustausch bereit. Durch die sterisch anspruchsvolle Austau-

scherguppe kann es zu einem größeren Abstand der funktionellen Gruppen zwischen den einzelnen graftedeten Ionomeren im Vergleich zu den Monocarbonsäureaustauschern kommen. Das bedeutet wiederum, dass der Ionenaustausch nur von einer Dicarbonsäuregruppe beeinflusst wird und keine benachbarten Gruppen mit dem Analytion wechselwirken können. Aufgrund des nicht beobachteten Chelateffektes stehen jeweils zwei Säuregruppen pro kovalent angebundener Austauschergruppe unabhängig voneinander für den Ionenaustausch zur Verfügung. Da die Alkalimetallionen nur eine Gruppe für den Ionenaustausch benötigen, ist der Ionenaustausch dieser Kationen unabhängig von der Kapazität des Austauschermaterials. Wohingegen für eine Retention der Erdalkalimetallionen zwei benachbarte Austauschergruppen vonnöten sind, um einen Effekt der Elektroselektivität zu beobachten. Die Dicarbonsäuren liegen in einer *trans*-Konformation vor, wie es auch im ^1H -NMR-Spektrum anhand der Kopplungskonstanten für die Vinylphenylbernsteinsäure beobachtet wurde (vgl. Kapitel 8). Daher stehen den zweiwertigen Kationen nicht genügend Austauschergruppen zur Verfügung um ein 2:1-Ionenpaar, zwei Carboxylfunktionen und ein zweiwertiges Analyt, zu bilden. Das Prinzip der Elektroselektivität greift nicht mehr und dadurch verhalten sich die bivalenten Kationen wie monovalente Kationen. Es resultiert insgesamt eine verringerte effektive Ladung. Derselbe Effekt wurde von der Firma *Dionex* für die Wirkungsweise einer IonPacCS10 beschrieben, allerdings wurde keine Überprüfung anhand des Retentionsmodells durchgeführt. Dieser Sulfonsäureaustauscher wurde mit einer niedrigen Austauscherdichte synthetisiert, damit ein kleiner Selektivitätsunterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen erhalten wird. Für die in dieser Arbeit synthetisierten oberflächenfunktionalisierten Kationenaustauscher wird jedoch eine höhere Kapazität benötigt, um eine ausreichende Trennung innerhalb einer Analytgruppe zu erzielen. Die Erhöhung der Kapazität geht dabei mit einer Erhöhung der Austauscherdichte einher. Durch Anbindung weiterer Ionomergruppen an das Trägermaterial können die Erdalkalimetallionen entweder mit zwei benachbarten Carbonsäuregruppen wechselwirken, oder die Einführung weiterer Gruppen erzwingt eine Konformationsänderung jeder einzelnen Austauschergruppe, so dass der Abstand der Dicarbonsäuregruppen allmählich verkleinert wird. Diese Theorie erklärt auch die Kapazitätsabhängigkeit der ermittelten effektiven Ladungen. Um den Effekt der verringerten Ladung ausnutzen zu können, sind gecoatete oder agglomerierte Kationenaustauscher der Dicarbonsäuren wünschenswert. Diese weisen aufgrund der schnelleren Ionenaustauschkinetik eine geringere Kapazität auf, d. h. es kann in einem Kapazitätsbereich gearbeitet werden, der auch eine geringere Retention der Erdalkalimetallionen zur Folge hat. Tabelle 9.10 zeigt die ermittelten effektiven Ladungen der Kationenaustauscher mit Bernsteinsäure-Funktionalität.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

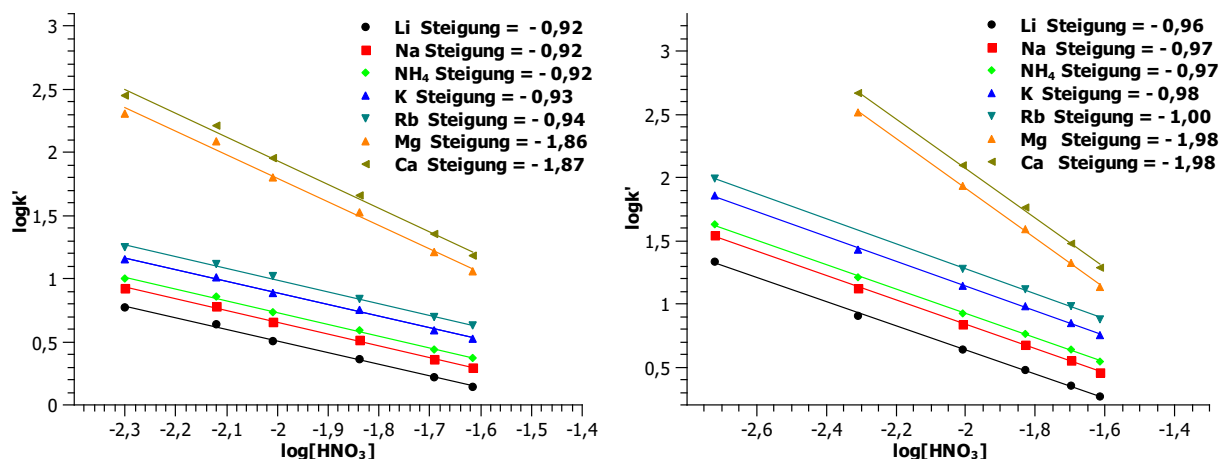


Abbildung 9.28: Bestimmung der effektiven Ladungen für ein- und zweiwertige Kationen an der Säule ARS128erhöht2 (2,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure, links) und an der Säule ARS128erhöht3 (3,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure, rechts). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Tabelle 9.10: Ermittelte effektive Ladungen der Alkali- und Erdalkalimetallionen von Vinylphenylbernsteinsäure.

| Säule | ARS128Standard | ARS128erhöht1 | ARS128erhöht2 | ARS128erhöht3 |
|-----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| Li | 0,94 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,02 | 0,92 +/- 0,01 | 0,96 +/- 0,02 |
| Na | 0,95 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,01 | 0,92 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,01 |
| NH ₄ | 0,95 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,01 | 0,92 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,01 |
| K | 0,92 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,01 | 0,93 +/- 0,02 | 0,98 +/- 0,01 |
| Rb | 0,92 +/- 0,02 | 0,91 +/- 0,02 | 0,94 +/- 0,02 | 1,00 +/- 0,01 |
| Mg | 1,68 +/- 0,05 | 1,87 +/- 0,03 | 1,86 +/- 0,07 | 1,98 +/- 0,03 |
| Ca | 1,72 +/- 0,04 | 1,89 +/- 0,03 | 1,87 +/- 0,07 | 1,98 +/- 0,05 |

9.4.4 Vinylphthalsäure

Vinylphthalsäure verfügt über Dicarbonsäuren im C2-Abstand, wodurch ähnliche Trenneigenschaften zu den Bernsteinsäure-Kationenaustauschern zu erwarten sind. Hinzu kommt eine höhere Acidität der ersten Säuregruppe und eine fixierten Z-Konformation der Carbonsäuregruppen, dadurch werden dem Copolymer PBDMA sehr ähnlichen Eigenschaften erhalten. Durch die Austauscherguppe in Phenylposition kann ähnlich der Vinylbenzoesäure eine bessere Selektivität bezüglich gleichgeladener Analytionen vermutet werden.

Bei höheren Monomerkonzentrationen konnten im Vergleich zur Vinylphenylbernsteinsäure geringere Austauscherkapazitäten (Faktor 0,75) erhalten werden. Diese sind zum einen dem phenyli-schen Carbonsäurederivat und dessen größere Homopolymerisationstendenz zuzuschreiben. Zusätzlich wurde mit Erhöhung der Monomerkonzentration die Reaktionstemperatur gesenkt, was die Umsatzraten beider Reaktionen, Homopolymerisation und Pfropfpolymerisation, senkt und somit zu einer geringeren Funktionalisierungsdichte führt. Bei der Standardreaktionstemperatur wurden Säulenmaterialien mit zu hohem Staudruck, vermutlich aufgrund der auftretenden Homopolymerisation, erhalten. Zum anderen wurde für diese Konzentrationsreihe die Charge der Vinylphthalsäure, welche mittels *Heck*-Kupplung aus Ethylen und Bromphthalsäureanhydrid dargestellt wurde, eingesetzt. Im Gegensatz zu den anderen Ionomeren konnte dieses Monomer nicht in fester Form sondern als Öl erhalten werden.

Werden die Retentionsfaktoren der einzelnen Analytgruppen in Abhängigkeit von der eingesetzten Monomermenge (Abbildung 9.29) betrachtet, so zeigt sich, dass die Selektivität auch für niederkapazitive Austauscher im Vergleich zu allen anderen Austauscherguppen hoch ist und mit steigender Kapazität eine geringe Änderung der Selektivität für einwertige Kationen beobachtet wird. Die guten Auflösungen von Analytionen gleicher Ladung lassen sich durch den Einsatz der Dicarbonsäure begründen.

Bei den Erdalkalimetallionen ist der gleiche Trend wie im Falle der Phenylbernsteinsäure-Austauscher zu beobachten. Für die beiden höchstkapazitiven Austauscher lässt sich bei größeren Selektivitätsunterschieden innerhalb einer Gruppe keine Vergrößerung des Retentionszeitunterschiedes zwischen mono- und divalenten Kationen erkennen (vgl. Abbildung 9.30). Die geringe Auflösung zwischen Natrium und Ammonium ist identisch zum Benzoessäure-Austauscher unabhängig von der Kapazität. Für die Phthalsäure-Funktionalität wurde im Gegensatz zu allen anderen Ionenaustauschern auch für die niederkapazitiven Austauscher mit dieser funktionellen Gruppe eine Trennung der Analyten sowohl nach der Ladung als auch nach Ionenradius des Analytions erreicht. Diese liegt im höheren Dissoziationsgrad der eingesetzten Austauscherfunktion (Abbildung 9.31), der erhöhten Homopolymerisationstendenz und der daraus resultierenden Kettenbildung begründet.

Für den höchstkapazitiven Austauscher wird eine Trennung aller Alkali- und Erdalkalimetallionen innerhalb von 15 Minuten erreicht. Die Auflösung zwischen Natrium und Ammonium ist allerdings noch nicht ausreichend (vgl. Abbildung 9.32).

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

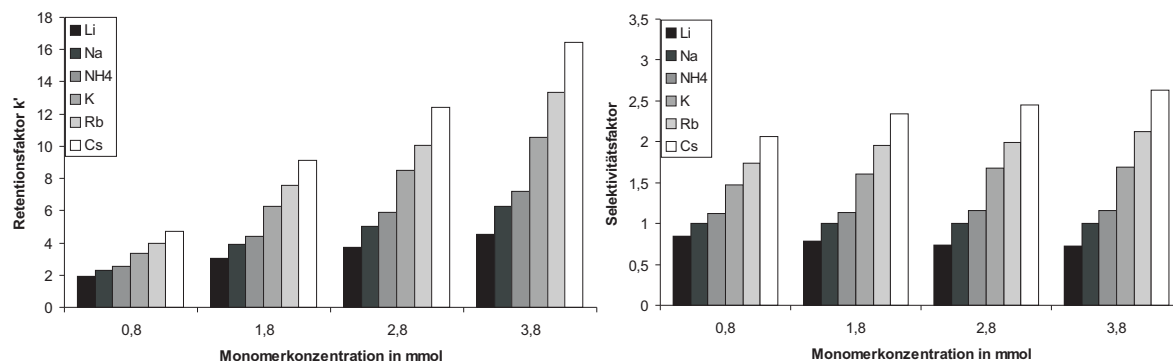


Abbildung 9.29: Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na) der Alkalimetallionen bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit verschiedenen Monomerkonzentrationen an Vinylphthalsäure funktionalisiert wurden. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb und Cs.

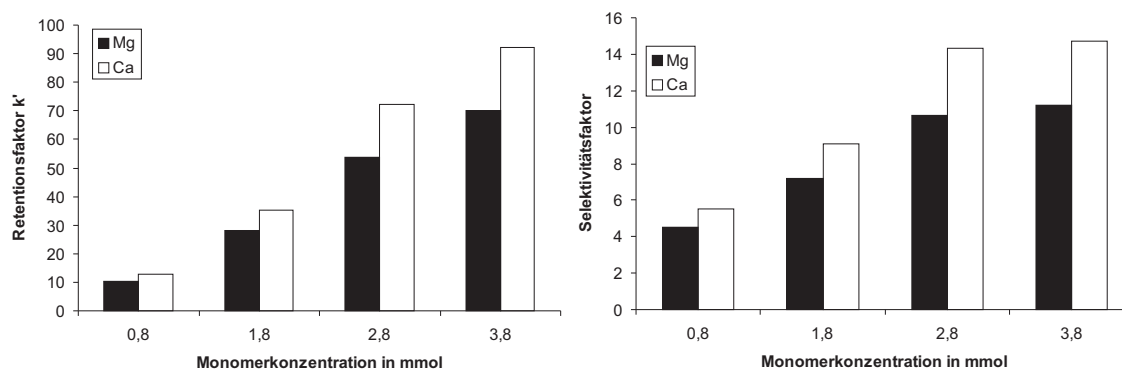


Abbildung 9.30: Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na) der Erdalkalimetallionen bestimmt auf Ionenaustauschern, die mit verschiedenen Monomerkonzentrationen an Vinylphthalsäure funktionalisiert wurden. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 10 mg/l: Mg und Ca.

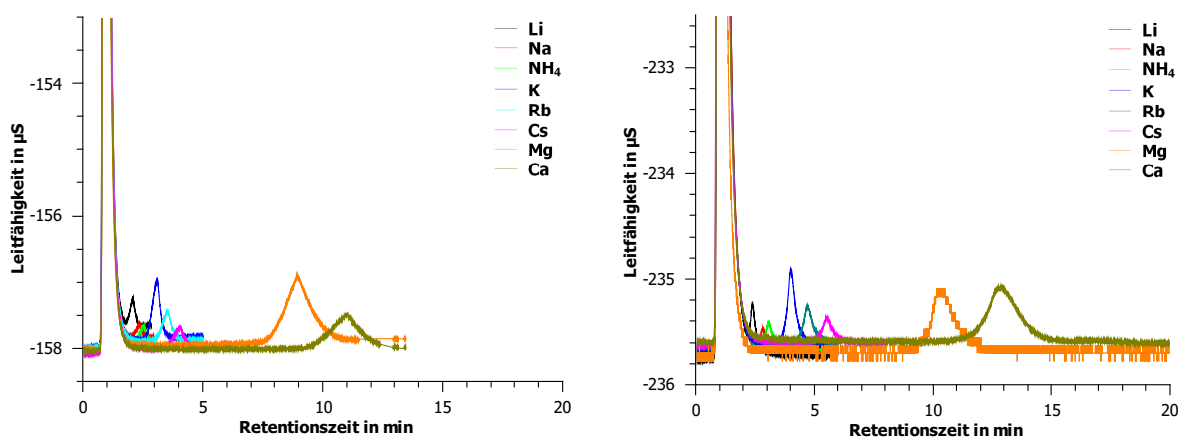


Abbildung 9.31: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 0,8 mmol Vinylphthalsäure (links) oder 1,8 mmol Vinylphthalsäure (rechts) funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: $2 \cdot 100$ mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: $5 \mu\text{l}$, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 4 mmol/l HNO_3 (links) oder 7 mmol/l HNO_3 (rechts), un-supprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

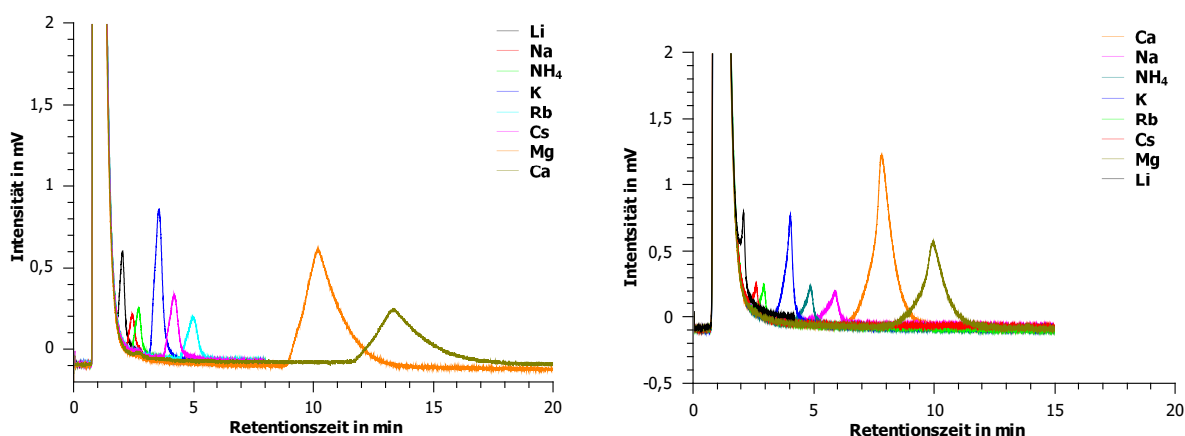


Abbildung 9.32: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 2,8 mmol (links) oder 3,8 mmol (rechts) Vinylphthalsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: $2 \cdot 100$ mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: $5 \mu\text{l}$, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 10 mmol/l HNO_3 (links) oder 12 mmol/l HNO_3 (rechts), un-supprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

Ursachen für die besseren Auflösungen bei einer geringen Funktionalisierungsdichte können zum einen in der Säurestärke der ersten Carbonsäuregruppe und in der kleineren Siebenringgröße aufgrund des aromatischen Charakters gesucht werden. Deshalb wurde für diese Funktionalität das Retentionsmodell von *Haddad* auf die dargestellten Ionenaustauschermaterialien angewendet, um Rückschlüsse auf den vorliegenden Retentionsmechanismus zu ziehen. Für die beiden niederkapazitiven Austauschermaterialien sind die effektiven Ladungen den Graphen der Abbildung 9.34 zu entnehmen. Für die beiden höherkapazitiven Kationenaustauscher ist die doppellogarithmische Auftragung in Abbildung 9.34 aufgeführt. Im Gegensatz zur Vinylphenylbernsteinsäure kann keine Abhängigkeit

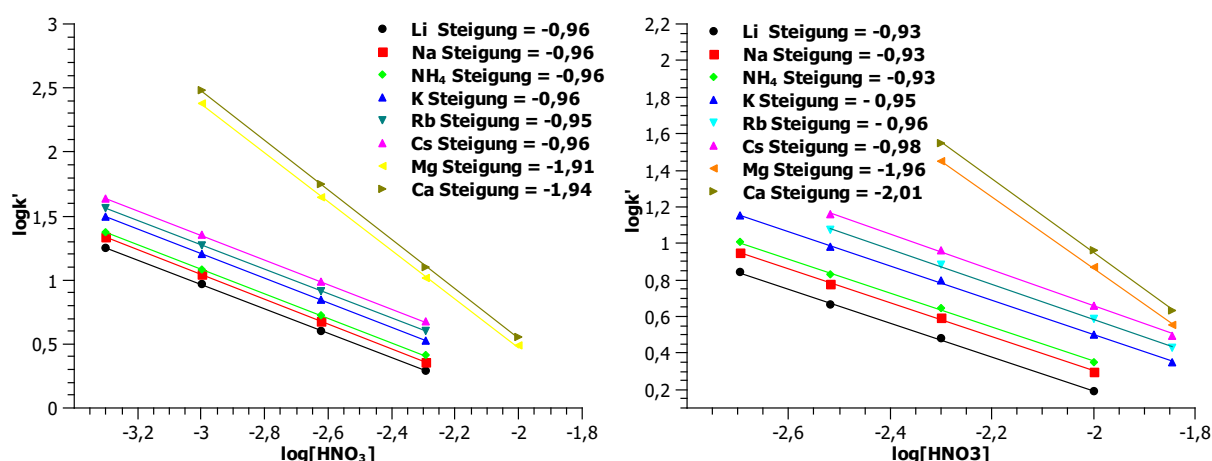


Abbildung 9.33: Bestimmung der effektiven Ladungen für ein- und zweiwertige Kationen an der Säule ARS129Standard (0,8 mmol Vinylphthalsäure, links) und an der Säule ARS129erhöht1 (1,8 mmol Vinylphthalsäure, rechts). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

der effektiven Ladung von der Austauscherkapazität beobachtet werden (vgl. Abbildung 9.11). Aufgrund des rigiden C2-Abstandes der Dicarbonsäure stehen immer zwei Austauschergruppen für ein Erdalkalimetallion für den Ionenaustausch zur Verfügung. Die effektiven Ladungen sind tendentiell kleiner als die erwarteten Werte. Da aber keine signifikanten Änderungen auftreten, kann wiederum von einem Retentionsmechanismus ausgegangen werden, der ausschließlich durch Ionenaustausch verursacht wird.

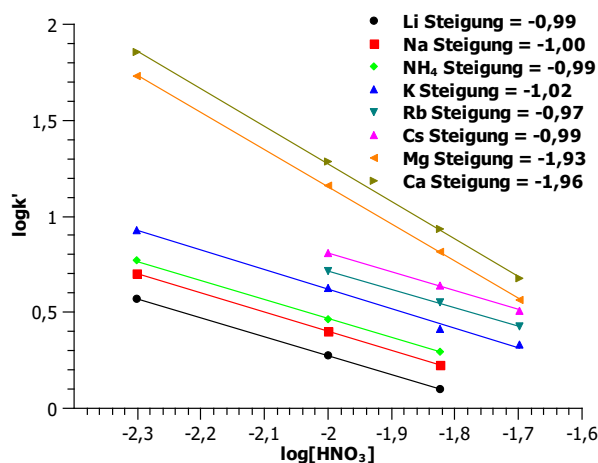


Abbildung 9.34: Bestimmung der effektiven Ladungen für ein- und zweiwertige Kationen an der Säule ARS129erhöht2 (2,8 mmol Vinylphthalsäure). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Tabelle 9.11: Ermittelte effektive Ladungen der Alkali- und Erdalkalimetallionen an Kationenaustauschern, die mit Vinylphthalsäure funktionalisiert wurden.

| Säule | ARS129Standard | ARS129erhöht1 | ARS129erhöht2 |
|-----------------|---------------------------|---------------|----------------------------|
| Li | 0,96 +/-0,00 ₄ | 0,93 +/-0,02 | 0,99 +/- 0,00 ₄ |
| Na | 0,96 +/-0,00 ₃ | 0,93 +/-0,02 | 1,00 +/- 0,00 ₂ |
| NH ₄ | 0,96 +/-0,00 ₂ | 0,93 +/-0,02 | 0,99 +/- 0,01 |
| K | 0,96 +/-0,00 ₄ | 0,95 +/-0,01 | 1,02 +/- 0,05 |
| Rb | 0,95 +/-0,00 ₃ | 0,96 +/-0,02 | 0,97 +/- 0,02 |
| Cs | 0,96 +/-0,01 | 0,98 +/-0,02 | 0,99 +/- 0,01 |
| Mg | 1,91 +/-0,01 | 1,96 +/-0,03 | 1,93 +/- 0,01 |
| Ca | 1,94 +/-0,02 | 2,00 +/-0,05 | 1,96 +/- 0,02 |

9.4.5 Vergleich von Ionenaustauschern in Abhängigkeit von der Austauscherstruktur

Um einen direkten Vergleich zwischen dem Retentionsverhalten unterschiedlicher Austauschergruppen treffen zu können, wurden jeweils zwei Austauscher ähnlicher Kapazität, bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Ionenaustauschers bzw. die Kaliumdurchbruchskapazität, bei identischer Eluentkonzentration miteinander verglichen. Dadurch werden Aussagen über den Einfluss der Carbonsäureposition (Benzyl- oder Phenylstellung), der Anzahl der Carbonsäuregruppen und der unterschiedlichen C2-Abstände der Dicarbonsäuren (gesättigt oder ungesättigt) auf die Trenneigenschaften des resultierenden schwach sauren Kationenaustauschers möglich.

Monocarbonsäuren

Im Fall der Monocarbonsäure-Austauscher wurden Ionenaustauscher, welche jeweils mit einer Monomerkonzentration von 0,8 mmol Vinylphenylelessigsäure bzw. Vinylbenzoesäure dargestellt wurden, zum Vergleich der Austauscherposition herangezogen. Die Retentions- bzw. Selektivitätsfaktoren der Alkalimetallionen bestimmt bei einer Salpetersäurekonzentration von 1 mmol/l sind in Abbildung 9.35 aufgeführt.

Es zeigt sich, dass für den Austauscher mit Vinylphenylelessigsäure die Ionenpaare Li/Na und NH_4/K keine Selektivitätsunterschiede aufweisen, wohingegen die Vinylbenzoesäure für das Analytpaar Na/ NH_4 eine geringe Auflösung aufweist. Der Retentionszeitunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen ist für Austauscher mit Carbonsäuren in benzyllischer Position deutlich größer. Aufgrund der ähnlichen Kapazität des Ionenaustauschers und ähnlicher Acidität der funktion-

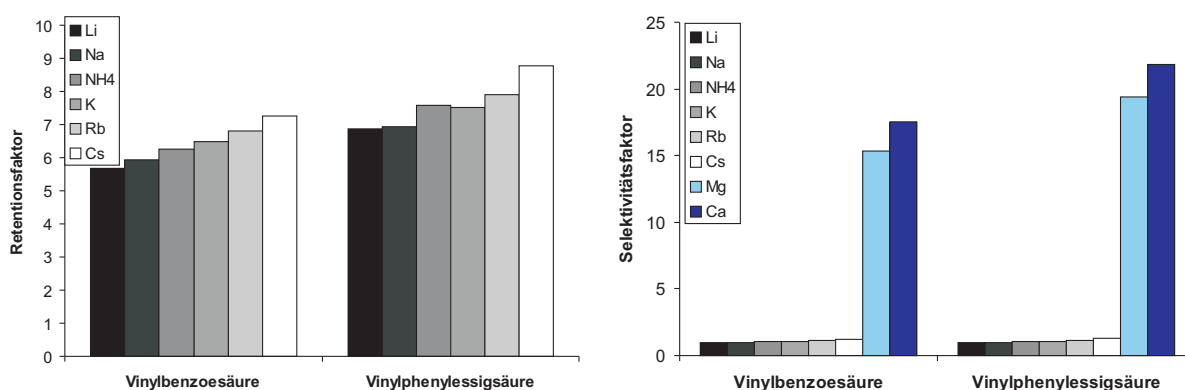


Abbildung 9.35: Einfluss der Austauscherposition auf die Selektivität des erhaltenen Kationenaustauschers. Vergleich von Vinylbenzoesäure- und Vinylphenylelessigsäure-Austauschern (0,8 mmol Monomerkonzentration) anhand der ermittelten Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μl , Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 1 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

nellen Gruppen lässt sich das unterschiedliche Retentionsverhalten der Analytionen auf die Position der Austauschergruppe zurückführen. Zusätzlich kann die unterschiedliche Reaktivität der

Styrolderivate eine Rolle spielen. Die Vinylbenzoesäure kann als Oligomer aufgrund der schnellen Homopolymerisationsgeschwindigkeit kovalent an das Trägermaterial gebunden werden, während die Vinylphenylelessigsäure als Monomer an das PS-DVB addiert. Durch dieses Verhalten würde der Aufbau des Benzoesäure-Materials dem eines PBDMA-Austauschers ähneln und der Ionenaustausch im Polymerfilm stattfinden, was in einem schnelleren Massentransfer und einer verbesserten Trenneffizienz resultieren würde.

Dicarbonsäuren

Der Vergleich der Vinylphenylbernsteinsäure und der Vinylphthalsäure erfolgte an Ionenaustauschermaterialien, die mit einer Monomerkonzentration von 1,8 mmol synthetisiert und deren Retentionsfaktoren mit einer Eluentkonzentrationen von 10 mmol/l Salpetersäure bestimmt wurden. Für Dicarbonsäuren mit ungesättigtem C2-Abstand ergeben sich die besseren Selektivitäten innerhalb der gleichgeladenen Analytionen bei gleichzeitig kleinerem Selektivitätsunterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen (Abbildung 9.36). Prinzipiell ist eine simultane Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen mit beiden Austauschergruppen unter isokratischen Bedingungen möglich.

Für die Selektivitäten der Dicarbonsäuren sind verschiedene Gründe verantwortlich:

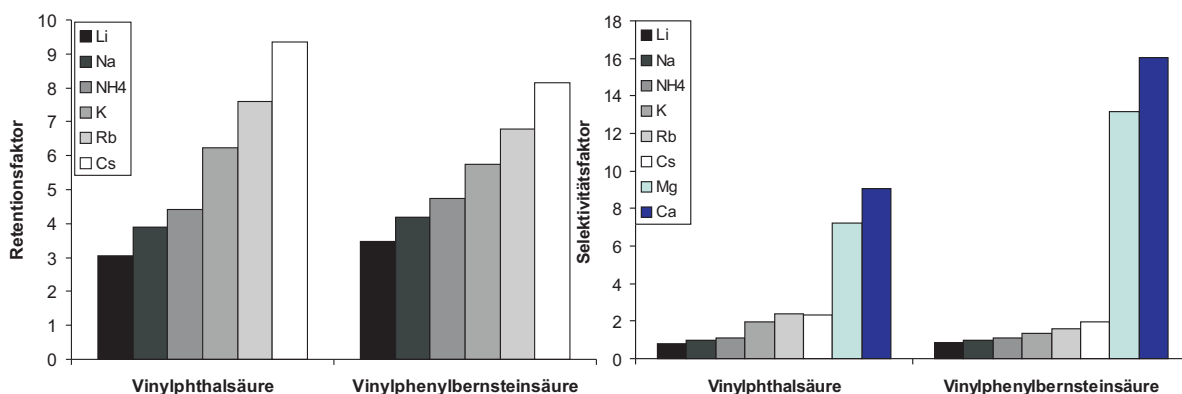


Abbildung 9.36: Einfluss des Abstandes der Carbonsäuregruppen und der Austauscherposition auf die Selektivität des erhaltenen Kationenaustauschers. Vergleich von Vinylphthal- und Vinylphenylbernsteinsäure-Austauschern (1,8 mmol Monomerkonzentration) anhand der ermittelten Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Zum einen kann neben dem Ionenaustausch bei Verwendung einer Dicarbonsäure eine Komplexbildung in Form eines Siebenring-Chelates mit dem Analytion ausgebildet werden. Dies sollte bevorzugt mit den einwertigen Kationen gebildet werden und führt damit zu einer erhöhten Selektivität des Austauschers für die monovalenten Kationen. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen des C2-Abstandes in der Vinylphenylbernsteinsäure und der Vinylphthalsäure und der starren Z-Konformation der Phthalsäure ist die Selektivität dieses Austauschers höher. Allerdings konnte die

Komplexbildung mit Hilfe des Retentionsmodells nicht beobachtet werden. Für die Trennung unterschiedlich geladener Analytione auf einem Kationenaustauscher ist somit keine Komplexbildung, weder durch Einsatz eines Eluentmodifiers noch durch die stationäre Phase nötig.

Außerdem ist das erste Proton der Phthalsäure acider, damit stehen mehr Gruppen zum Ionenaustausch bei gleicher Eluentkonzentration zur Verfügung. Da die Acidität für die Monocarbonsäuren nur eine untergeordnete Rolle spielt, gilt es neben der Säurestärke die Anknüpfung an das Trägermaterial zu berücksichtigen. Die Vinylphthalsäure weist stärkere Homopolymerisationstendenzen auf und kann somit als Polymerkette an die stationäre Phase gebunden werden.

Benzyllische Carbonsäuren

Der Vergleich benzyllischer Mono- und Dicarbonsäuren wurde an Austauschermaterialien getroffen, die mit einer Monomerkonzentration von 2,8 mmol synthetisiert und deren Retentionsfaktoren mit einer Salpetersäurekonzentration von 20 mmol/l HNO_3 bestimmt wurden (Abbildung 9.37).

Die Dicarbonsäuren zeigen bessere Selektivitäten gegenüber gleichgeladenen Analytionen. Trotzdem ist der Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen deutlich geringer. Einzige Ausnahme bildet das Analytpaar Na/NH_4 , welches auf beiden Austauschern dieselbe Selektivität erfährt. Die Retentionsfaktoren der Erdalkalimetallionen sind für die Monocarbonsäure etwa doppelt so hoch wie für den Bernsteinsäureaustauscher. Dieser Sachverhalt entspricht literaturbekannten Vergleichen von polymerbeschichteten Ionenaustauschern, welche mit einem Polymerfilm, bestehend aus einer Mono- und einer Dicarbonsäure, synthetisiert wurden.

Da beide Monomere eine geringe Tendenz zur Homopolymerisation aufweisen, sollte eine Anbindung der funktionellen Gruppen an den Träger in ähnlicher Weise erfolgen. Die Spacerlänge ist für beide Ionomere identisch und trägt deshalb nicht zur Selektivitätsänderung bei. Auch der anfangs postulierte Retentionsmechanismus aus Ionenaustausch- und Chelationenchromatographie wurde widerlegt. Aufgrund der ähnlichen Austauscherkapazität sollte in diesem Falle die höhere Acidität der Dicarbonsäure den selektivitätsbestimmenden Faktor darstellen. Für die gewählte Säurekonzentration und den resultierenden pH-Wert von 1,7 liegen alle Carbonsäuregruppe vollständig protoniert vor.

Was bisher nicht berücksichtigt wurde, ist die lokale Austauscherdichte. Für die Dicarbonsäuren wird im Gegensatz zu den Monocarbonsäuren ein kleinerer Abstand zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen erhalten. Dadurch könnten kleinere Analytionen mit den Austauschergruppen aufgrund des geringen Abstandes bevorzugt wechselwirken und die zweiwertigen Kationen von einem Dicarbonsäure-Austauscher durch die kleineren Protonen des Eluenten leichter verdrängt werden, während für einen Monocarbonsäureaustauscher ein großer Abstand zwischen den funktionellen Gruppen erreicht wird, so dass die Elektroselektivität zum entscheidenden Faktor für den zugrunde liegenden Retentionsmechanismus wird. Die gleiche Argumentation kann beim Vergleich von Vinylphthalsäure und Vinylphenylbernsteinsäure herangezogen werden. Sie stimmt mit der Beobachtung überein, dass erst bei hohen Dicarbonsäurekonzentrationen, also einer hohen Gesamt- und wahrscheinlich auch hohen lokalen Austauscherkapazität, der Selektivitätsunterschied geringer wird.

Allerdings wird der vermutete Effekt nicht aus dem Retentionsmodell bestätigt.

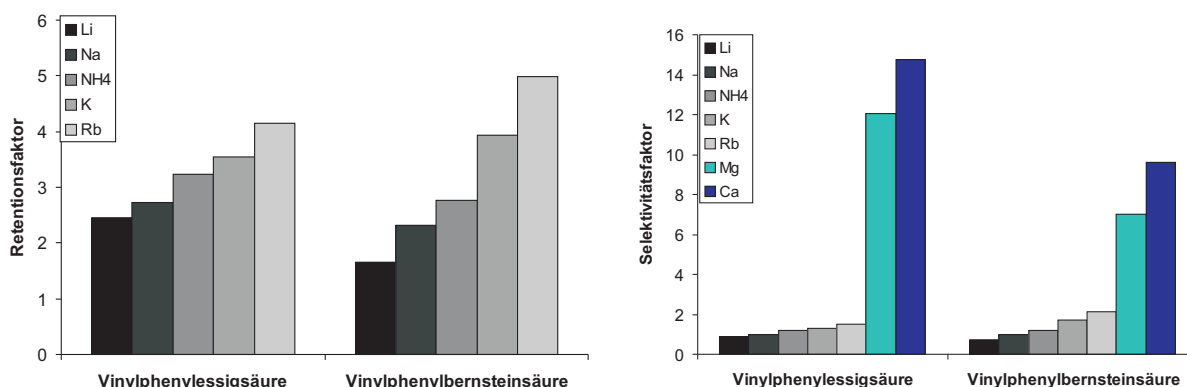


Abbildung 9.37: Einfluss der Carbonsäureanzahl pro Ionomer in Benzylposition auf die Selektivität des erhaltenen Kationenaustauschers. Vergleich von Vinylphenylessigsäure- und Vinylphenylbernsteinsäure-Austauschern (2,8 mmol Monomerkonzentration) anhand der ermittelten Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 20 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Phenylische Carbonsäuren

Für die phenylischen Carbonsäuren wird ein vergleichbarer Trend wie für die benzyllischen Carbonsäuren beobachtet. In Abbildung 9.38 zeigen die Retentionsfaktoren und Selektivitätsfaktoren bestimmt auf Austauschern, die durch Graften von jeweils 1,8 mmol Vinylphthalsäure bzw. Vinylbenzoesäure hergestellt wurden, wiederum für die Dicarbonsäure eine bessere Auflösung der Alkalimetallionen bei gleichzeitig schnellerer Elution der zweiwertigen Ionen. Auch hier spielt die Komplexbildung für den Retentionsmechanismus keine Rolle. Allerdings ist der Aciditätsunterschied zwischen Mono- und Dicarbonsäure im Vergleich zu den phenylischen Austauschern um 1,2 Einheiten für die erste Carbonsäuregruppe sehr hoch und kann damit einen stärkeren Einfluss auf die Selektivität der Kationenaustauscher ausüben. Wiederum kann eine bevorzugte Wechselwirkung der einwertigen Analytionen mit einem Austauscher, der eine hohe lokale Kapazität aufweist, vermutet, aber durch das Retentionsmodell nicht bestätigt werden.

Nach Betrachtung der verschiedenen Austauschertypen, die unter identischen Reaktionsbedingungen an das Trägermaterial gebunden wurden, wurden folgende Erkenntnisse über den Einfluss des Austauschertyps auf die chromatographischen Eigenschaften eines schwach sauren Kationenaustauschers gewonnen.

Der Vergleich von Monocarbonsäureaustauschern zeigt, dass auch mit einer Monofunktionalität eine Trennung der größeren Alkalimetallionen bei gleichzeitiger Elution der Erdalkalimetallionen möglich ist. Die publizierte Gruppentrennung der einwertigen Kationen bei Trennung der Erdalkalimetallionen

9.4. IONENCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN IN ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHERSTRUKTUR

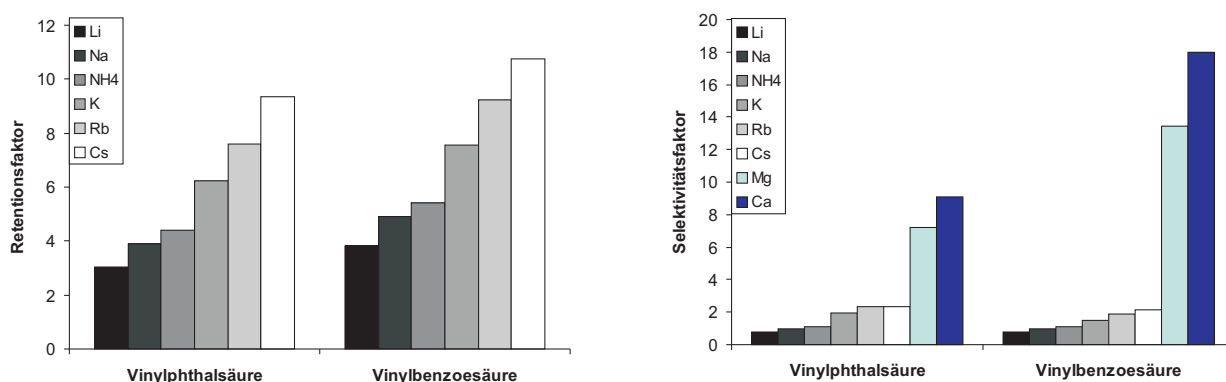


Abbildung 9.38: Einfluss der Carbonsäureanzahl pro Ionomer in Phenylposition auf die Selektivität des erhaltenen Kationenaustauschers. Vergleich von Vinylbenzoesäure- und Vinylphthalsäure-Austauschern (1,8 mmol Monomerkonzentration) anhand der ermittelten Retentions- und Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Na). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 2 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 0,25 ml/min, Eluent: 5 mmol/l HNO_3 , unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH_4 , 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

unter Verwendung eines Monocarbonsäure-Austauschermaterials ist nicht zwingend gegeben.

Der pK_S -Wert der Austauschergruppe war bei den in dieser Arbeit eingesetzten Monocarbonsäuren weitgehend identisch, weshalb die Acidität der Säuregruppe in diesem Fall keinen Einfluss auf die erhaltene Selektivität hat. Trotz ähnlicher Protonenaffinität konnte ein Unterschied in der Selektivität beobachtet werden. Sowohl für Mono- als auch für Dicarbonsäureaustauschergruppen weisen die phenylischen Säuregruppen im Vergleich zu den benzyllischen Carbonsäuren einen kleineren Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen auf. Für die Vinylphenylelessigsäure, welche den größten Selektivitätsunterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen zeigt, ist der für die Vinylcarbonsäuren postulierte Zusammenhang zwischen Kapazität und Selektivität im gewählten Analysenzeitrahmen nicht gültig. Die Elektroselektivität hat für diesen Austauschertyp einen deutlichen größeren Einfluss als die Selektivität innerhalb einer Analytgruppe.

Die Trennung aller Alkalimetallionen unter isokratischen Bedingungen mit gleichzeitiger Elution der Erdalkalimetallionen innerhalb einer Analysenzeit von 20 Minuten ist nur durch Verwendung von Dicarbonsäure-Austauschermaterialien ab einer Kalium-Durchbruchskapazität von 20 $\mu\text{eq/g}$ möglich. Die vermutete Komplexbildung durch Ausbildung eines Siebenring-Chelatkomplexes zwischen einwertigen Kationen und den beiden Carbonsäuregruppen des gewählten Austauschertyps wurde anhand des Retentionsmodells von *Haddad* widerlegt. Gründe für das unterschiedliche Verhalten von Mono- und Dicarbonsäure sind die höhere Austauscherkapazität und Acidität der Säuregruppen, so dass bei einer Erhöhung der Eluentkonzentration die Erdalkalimetallionen aufgrund der höheren Ladung schneller eluiert werden und die einwertigen Kationen noch ausreichend Retention erfahren, um nicht im Totvolumen zu eluieren. Darüber hinaus ist möglicherweise die unterschiedliche Dichte der funktionellen Gruppen bei Mono- und Dicarbonsäureaustauschermaterialien für ein Ausschluss der zweiwertigen Kationen und eine bevorzugte Retention der Einwertigen verantwortlich. Dieser Effekt

konnte jedoch nur anhand der Selektivitätsfaktoren (bezogen auf Natrium) der Erdalkalimetallionen bei höher kapazitiven Dicarbonsäure-Austauscher beobachtet werden.

9.5 Darstellung bifunktioneller Austauscher

Für die Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher sind neben Carbonsäuren auch Phosphonsäuren als Austauschergruppen interessant. *M. A. Rey* publizierte 1996 einen Vergleich von Ionenaustauschermaterialien, die mit verschiedenen Verhältnissen von Phosphonsäure- und Carbonsäurederivaten, die als Copolymer eingesetzt wurden, synthetisiert wurden. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um einen agglomerierten Ionenaustauscher. Das verwendete Phosphonsäuremonomer konnte nicht effizient an den verwendeten organischen Träger gebunden werden, woraus bei einem hohen Phosphonsäureanteil nur niederkapazitive Kationenaustauscher resultierten. Ziel der beschriebenen Untersuchungen war die Darstellung eines polyfunktionellen Kationenaustauschers, der die Trennung von Mangan von den Erdalkalimetallionen ermöglicht und gleichzeitig eine ausreichende Auflösung der einwertigen Kationen aufweist.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss des Austauschertyps auf die erhaltenen Selektivitäten für Alkali- und Erdalkalimetallionen untersucht werden. Dabei werden durch den Einsatz der EVOIII-Methode erstmals mit den Monomeren Vinylphenylbernsteinsäure und Vinylbenzylphosphonsäure oberflächenfunktionalisierte schwach saure Kationenaustauscher dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit konnte die Vinylbenzylphosphonsäure **AR05** nach einer Vorschrift von *D. Massiot* erfolgreich synthetisiert werden. Sie unterscheidet sich von den Carbonsäuren in ihrer Säurekonstanten, die für den ersten Deprotonierungsschritt den deutlich kleineren pK_s -Wert von 2,2 annimmt. Im nachfolgenden Kapitel wird der Einfluss von Phosphonsäure auf die Eigenschaften des schwach sauren Kationenaustauschers in Abhängigkeit vom Carbonsäuregehalt untersucht. Es wurden verschiedene Ionenaustauscher unter Standard-EVO-Bedingungen mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen an Vinylbenzylphosphonsäure und Vinylphenylbernsteinsäure synthetisiert. Die Syntheseparameter sind in Tabelle 9.12 aufgeführt. Dabei wurden beide Ionomere gleichzeitig während der EVO-Methode eingesetzt. Da Q -e-Werte für diese Verbindungen nicht bekannt sind, konnte keine Vorhersage über die Kettenabfolge der entstehenden Copolymere und damit über die zu erwartende Selektivität der daraus resultierenden Ionenaustauscher getroffen werden. Die erhaltenen

Tabelle 9.12: Synthesebedingungen zur Darstellung polyfunktioneller Ionenaustauscher mit P = Vinylbenzylphosphonsäure und B = Vinylphenylbernsteinsäure.

| Monomerverhältnis | P/B=1/0 | P/B=1/5 | P/B=10/1 |
|---|-----------------|----------------|----------------|
| PS-DVB-Charge | P070709Zwk | P070709Zwk | P070709Zwk |
| Einwaage Polymer (g) | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Wasser/Ethanol (ml) | 60/14 | 60/14 | 65/14 |
| Monomerkonz. (mmol) | 5,8/0 | 0,9/4,8 | 0,5/5,1 |
| Monomercharge | ARS206 | ARS206/205 | ARS206/207 |
| K ₂ S ₂ O ₈ Einwaage (g) | 1,51 | 1,51 | 1,52 |
| Reaktionstemp. in K | 243 | 243 | 243 |
| Reaktionszeit in min | 240 | 240 | 240 |
| dynam. K-Kapazität | 13,5 μ eq/g | 9,5 μ eq/g | 9,2 μ eq/g |

K-Durchbruchkapazitäten zeigen eine lineare Abhängigkeit von der eingesetzten Phosphonsäurekonzentration. Die Abhängigkeit der Selektivität der dargestellten polyfunktionellen Kationenaustauscher von dem eingesetzten Verhältnis von Vinylbenzylphosphonsäure zu Vinylphenylbernsteinsäure ist in Abbildung 9.39 dargestellt. Ein Kationenaustauscher, der nur Phosphonsäuregruppen als

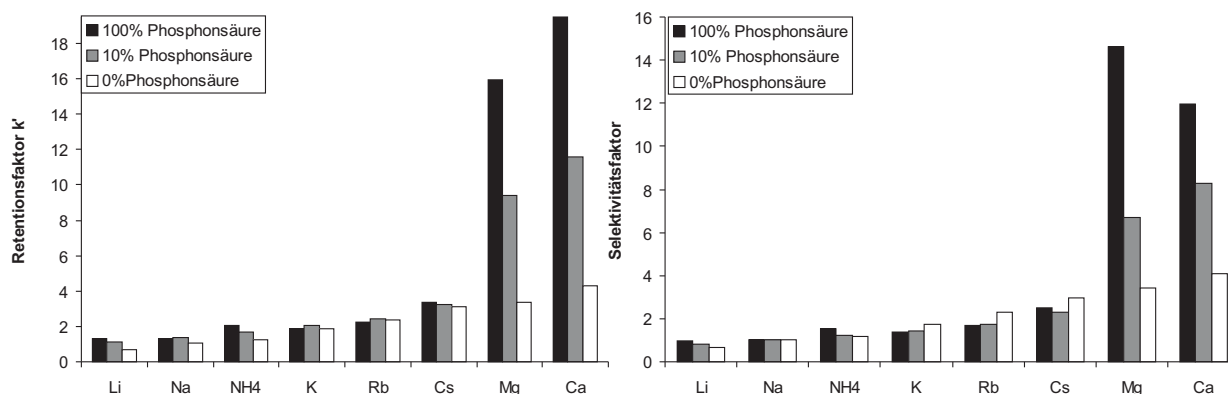


Abbildung 9.39: Abhängigkeit des Retentions- (links) und Selektivitätsfaktors (bezogen auf Natrium, rechts) vom eingesetzten Ionomerverhältnis Vinylbenzylphosphonsäure zu Vinylphenylbernsteinsäure. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Temperatur: 303 K, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 1,00 ml/min, Eluent: 28 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Austauscherfunktionen enthält, zeigte eine Selektivitätsumkehr im Vergleich zu den Carbonsäureaustauschern. Ammonium wird nun stärker retardiert als Kalium. Mangan wird von den Phosphonsäure stärker zurückgehalten. Der Selektivitätsunterschied zwischen mono- und divalenten Kationen wird mit zunehmendem Anteil an Carbonsäuregruppen kleiner, allerdings bei schlechterer Auflösung der Alkalimetallionen mit Ausnahme des Analytionenpaares Natrium und Ammonium. Bei einem gewählten Monomerverhältnis von 10/1 (Bernsteinsäure zu Phosphonsäure) eluiert Mangan zwischen Magnesium und Calcium. Für die mit Bernsteinsäure funktionalisierten Austauscher wird die Selektivität einer Dicarbonsäure erhalten. Unter den gewählten chromatographischen Bedingungen erfolgt die Trennung der ein- und zweiwertigen Kationen auf einem Carbonsäureaustauscher innerhalb des sehr kurzen Analysenzeitraums von 4 Minuten, wobei Caesium, Mangan und Magnesium koeluieren. Für die Phosphonsäureaustauscher wird bei schlechterer Auflösung der monovalenten Kationen etwa die 2,5-fache Analysenzeit benötigt.

Eine Erklärung der Selektivitätsänderung unter Verwendung von Phosphonsäure statt Carbonsäure als funktionelle Gruppen ist in der Ausbildung von sekundären Wechselwirkungen des Ammoniumions mit dem Phosphonsäureaustauscher zu suchen. Durch vermutlich ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniumion und Säuregruppe können stärkere Wechselwirkungen mit dem Ion stattfinden als es mit Kalium möglich ist. Einen Aufschluss über den zugrunde liegenden Retentionsmechanismus liefern temperaturabhängige Messungen. Die Wasserstoffbrückbindungen werden mit steigender Temperatur nicht mehr ausgebildet, wohingegen der Ionenaustausch in dem gewähl-

ten Temperaturbereich (303 - 323 K) kaum beeinflusst würde, so dass sich die Retentionszeit von Ammonium bei steigender Temperatur der Retentionszeit des Kaliums angleichen sollte. Die Auf-

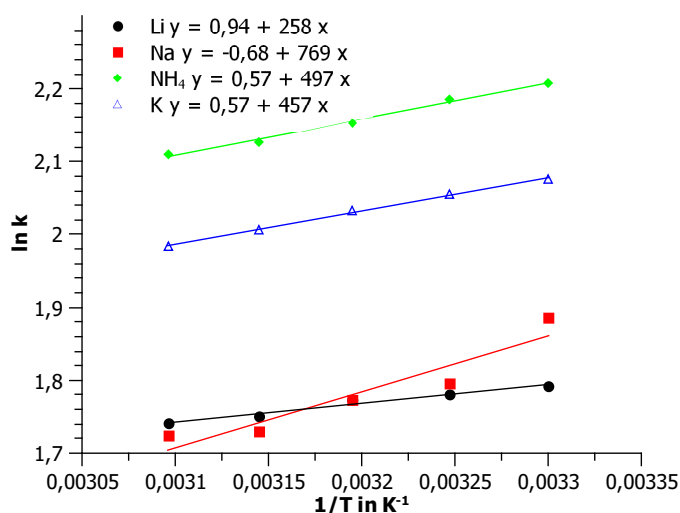


Abbildung 9.40: *Van't Hoff*-Plot der Alkalimetallionen. Säule: P/B=1/0. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 1,00 ml/min, Eluent: 8 mmol/l HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l: Li und Na, 10 mg/l: NH₄, K, Rb, Cs, Mg und Ca.

tragung von $\ln k$ der Alkalimetallionen gegen die reziproke Temperatur liefert den in Abbildung 9.40 gezeigten *van't Hoff*-Plot für einen Ionenaustauscher, der ausschließlich mit Vinylbenzylphosphonsäure funktionalisiert wurde. Dabei zeigt sich keine Selektivitätsumkehr zwischen Ammonium und Kalium im gewählten Temperaturbereich. Die *van't Hoff*-Geraden verlaufen im gewählten Temperaturbereich parallel für Ammonium und Kalium, somit sind keine Wasserstoffbrückenbindungen für die Selektivitätsänderung zwischen Carbon- und Phosphonsäureaustauschergruppen verantwortlich. Allerdings wird für Natrium und Lithium eine Änderung der Selektivität beobachtet, wobei Natrium kein lineares Verhalten aufweist und für hohe Temperaturen vor Lithium eluiert. Aus der Steigung der empirisch ermittelten Daten lässt sich die Enthalpie über den *van't Hoff*-Zusammenhang ermitteln, s. Tabelle 9.13. Erwartungsgemäß wurde für alle Ionen unter den gewählten sauren Bedingungen eine exotherme Adsorptionseenthalpie bestimmt.

$$\frac{d \ln k}{d(T^{-1})} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (9.5)$$

Auf alle synthetisierten Phosphonsäureaustauscher wurde wiederum das Retentionsmodell ange-

Tabelle 9.13: Bestimmung der Adsorptionseenthalpien der Alkalimetallionen.

| Analytion | Steigung | Adsorptionseenthalpie |
|-----------------|-------------|-----------------------|
| Li | 250 +/- 31 | -2079 J/mol |
| Na | 760 +/- 150 | -6318 J/mol |
| NH ₄ | 488 +/- 21 | -4057 J/mol |
| K | 448 +/- 19 | -3725 J/mol |

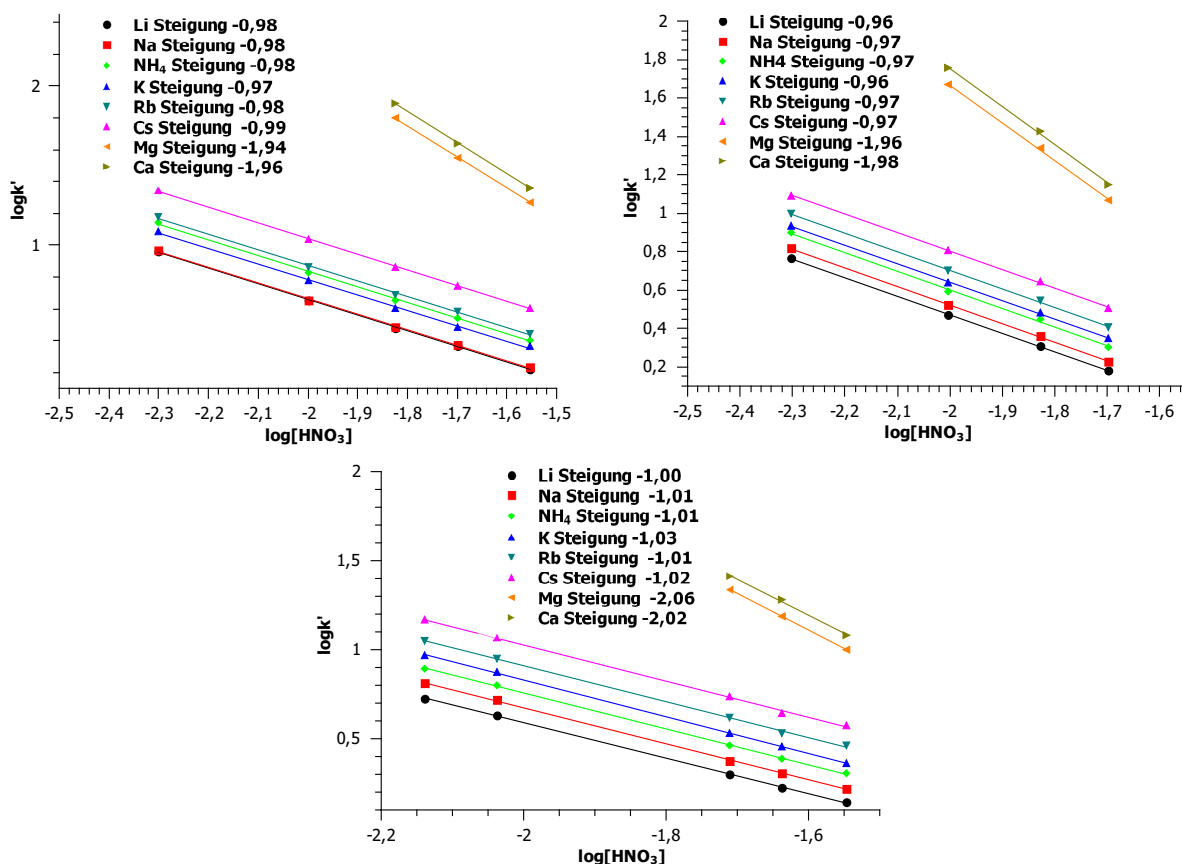


Abbildung 9.41: Anwendung des Retentionsmodells an Ionenaustauschern, die aus den Monomeren Vinylphenylbernsteinsäure und Vinylbenzylphosphonsäure hergestellt wurden. P/B = 1/0 (oben links), P/B = 1/5 (mmol, oben rechts) und P/B = 1/10 (mmol, unten). Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 5 μ l, Fluss: 1,00 ml/min, Temperatur: 303 K, Eluent: HNO₃, unsupprimierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li und Na, 10 mg/l: NH₄, K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Tabelle 9.14: Effektive Ladungen der Alkali- und Erdalkalimetallionen von Ionenaustauschern, die mit Vinylphenylbernsteinsäure (B) und bzw. oder Vinylbenzylphosphonsäure (P) funktionalisiert wurden.

| Säule | P/B 1/0 | P/B = 1/5 | P/B = 1/10 |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| Li | 0,98 +/- 0,01 | 0,96 +/- 0,01 | 1,00 +/- 0,01 |
| Na | 0,98 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,01 | 1,01 +/- 0,01 |
| NH ₄ | 0,98 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,03 | 1,01 +/- 0,01 |
| K | 0,97 +/- 0,02 | 0,96 +/- 0,02 | 1,03 +/- 0,01 |
| Rb | 0,98 +/- 0,02 | 0,97 +/- 0,02 | 1,01 +/- 0,02 |
| Cs | 0,99 +/- 0,01 | 0,97 +/- 0,02 | 1,02 +/- 0,02 |
| Mg | 1,94 +/- 0,03 | 1,96 +/- 0,07 | 2,06 +/- 0,01 |
| Ca | 1,96 +/- 0,01 | 1,98 +/- 0,08 | 2,02 +/- 0,07 |

wendet. Die doppellogarithmischen Auftragungen sind der Abbildung 9.41 zu entnehmen. Aus den effektiven Ladungen in Tabelle 9.14 wird ersichtlich, dass bei Verwendung von Phosphonsäureaustauschern unter sauren Elutionsbedingungen allein der Ionenaustausch der bestimmende Retentionsmechanismus ist und keine Komplexbildung zwischen Austauschergruppe und Analytationen stattfindet.

9.6 Suppressierte Messungen an Kationenaustauschern mit Dicarbonsäurefunktionalität

Aufgrund der für eine ausreichende Selektivität benötigten hohen Austauscherdichte werden für die unsuppressierte Ionenchromatographie hohe Eluentkonzentrationen verwendet. Dies wiederum verringert die Empfindlichkeit des Detektors. Deshalb wurden im Folgenden suppressierte ionenchromatographische Messungen des Austauschermaterials, das eine Bernsteinsäurefunktionalität aufweist, durchgeführt. Zusätzlich wurden Säulen mit größerem Innendurchmesser (4 mm) für eine Kapazitätssteigerung verwendet. Die Synthesebedingungen für den Ionenaustauscher, dessen erhaltenes Chromatogramme in der Abbildung 9.42 gezeigt ist, sind in der Tabelle 9.15 aufgeführt. Bei der Ver-

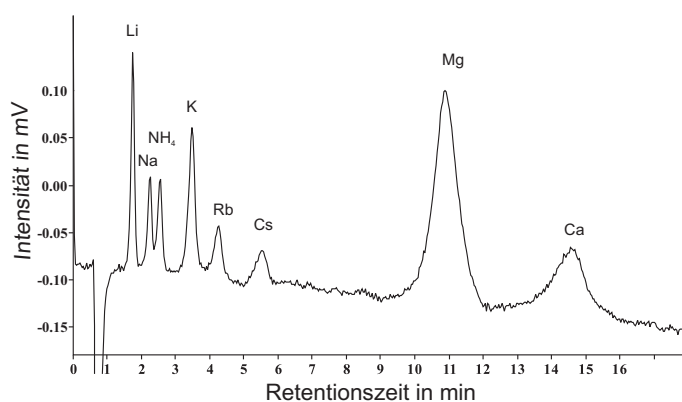


Abbildung 9.42: Kationentrennung an einem Ionenaustauscher, der mit Vinylphenylbernsteinsäure dargestellt wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 1,00 ml/min, Eluent: 15 mmol/l HNO₃, unsuppressierte Leitfähigkeitsdetektion, Analytkonzentration: 1 mg/l Li, Na und NH₄, 10 mg/l: K, Rb, Cs, Mg und Ca.

Tabelle 9.15: Synthesebedingungen der Funktionalisierung von PS-DVB mit Styroldicarbonsäuren.

| Monomer | Vinylphenylbernsteinsäure |
|--|---------------------------|
| Ionomercharge | ARS186 |
| PS-DVB-Charge | P070709ZwK |
| Einwaage an Polymer (g) | 2,0 g |
| Wasser/Ethanol (ml) | 64/13 |
| Monomerkonzentration (mmol) | 7,6 mmol |
| K ₂ S ₂ O ₈ -Einwaage (g) | 2,1 |
| Reaktionstemp. (K) | 243 |
| Reaktionszeit (min) | 240 |

größerung der Syntheseansätze und einer Vergrößerung des Reaktors bei gleichzeitiger Verwendung einer anderen Ionomercharge zeigt sich eine leichte Verringerung der Kapazität. Prinzipiell ist die Polymerisation jedoch problemlos auch auf größere Ansätze zu übertragen. Das Chromatogramm zeigt eine erfolgreiche Trennung der Alkali- und Erdalkalimetallionen in einer angemessenen Analysenzeit. Gleichzeitig ist eine Abtrennung der kleinen Alkalimetallionen vom Totvolumen möglich. Allerdings

ist auch hier keine Basislinientrennung von Natrium und Ammonium möglich. Für eine Einschätzung der Trennleistungen der erhaltenen Austauscher wurden nun Messungen mittels suppressierter Leitfähigkeitsdetektion durchgeführt. Dabei wurde als Suppressor ein Kationenmembransuppressor (MMS 300) der Firma Dionex verwendet. Als Regenerant diente 25 mmol/l Tetramethylammoniumhydroxidlösung.

Erste Versuche der suppressierten Messungen erbrachten Chromatogramme, die ein starkes Tailing aufwiesen (Abbildung 9.43). Nach erfolgter Detektion der Peakmaxima erreicht die Leitfähigkeit einen höheren Wert als vor der Injektion. Dies könnte zwei Gründe haben, zum einen können schlechte Peaksymmetrien auftreten, da eine unvollständige Suppression aufgrund zu geringer Regenerantkonzentration oder zu kleiner Regenerantfließgeschwindigkeiten stattgefunden hatte. Veränderungen der Regenerantkonzentrationen und -fließgeschwindigkeiten erbrachten allerdings keine Verbesserung der Signalform. Zum anderen können die Signalasymmetrien durch das Ionenaustauschermaterial hervorgerufen werden. Aufgrund der benötigten Kapazität wurde eine hohe Ionomerkonzentration während des Graftingprozesses eingesetzt. Es besteht die Möglichkeit, dass nicht alle Ionomermoleküle kovalent an das Trägermaterial gebunden werden und als Homopolymerketten am Trägermaterial adsorbiert sind. Durch die Unregelmäßigkeiten in der Funktionalisierung werden Signalasymmetrien in Form eines ausgeprägten Tailings beobachtet. Messungen mit einem Zusatz von organischem Modifier (5% Acetonitril in Salpetersäure) bestätigten diese Vermutung. Durch Einsatz des Modifiers konnten bessere Signalsymmetrien und ein zusätzliches Signal vor dem Lithiumion erhalten werden, welches vermutlich aus den ehemals adsorbierten Ionomerketten resultiert.

Zur Verbesserung der Signalsymmetrien wurde nun das Trägermaterial einer Spülprozedur unterzogen. Zuerst wurde mit 800 ml zehnpromzentiger Acetonitrillösung, dann mit 800 ml fünfprozentiger Acetonitrillösung und anschließend mit 400 ml Reinstwasser das Trägermaterial behandelt. Mit diesem Verfahren sollten durch sekundäre Wechselwirkungen adsorbierte Ionomerketten vom Trägermaterial entfernt und eine gleichmäßige Funktionalisierung mit funktionellen Gruppen gewährleistet werden. Es wurde vermutlich durch ein Quellen des Trägermaterials beim Zusatz von organischem Modifier und anschließendem Schrumpfen durch die Verwendung von Reinstwasser das Packbett der Säule beschädigt. Weiterhin war eine Verkürzung der Retentionszeiten nach dem Einsatz von Acetonitril zu beobachten.

Erst durch erneutes Packen mit Salpetersäure als Packflüssigkeit konnten verbesserte Peaksymmetrien ohne Kapazitätsverlust erhalten werden. Für die Vinylphenylbernsteinsäure wurde nach allen Spülschritten und erneutem Packen die in Abbildung 9.44 aufgeführten Chromatogramme bei einer Salpetersäurekonzentration von 15 mmol/l erhalten. Die chromatographischen Kenndaten des erhaltenen Austauschers sind in Tabelle 9.16 aufgeführt. Die Trennung der Alkali- und Erdalkalimetallionen gelingt und ist mit einer Analysenzeit von 15 Minuten angemessen. Allerdings ist die Auflösung des kritischen Analysenpaares Natrium/Ammonium noch zu gering.

Dennoch kann durch den Einsatz einer Dicarbonsäure im C2-Abstand beim Einsatz relativ konzentrierter Mineralsäuren eine erfolgreiche Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen unter isokratischen Bedingungen ohne Zusatz eines Komplexbildner gewährleistet werden. Die Austauscherkapazität

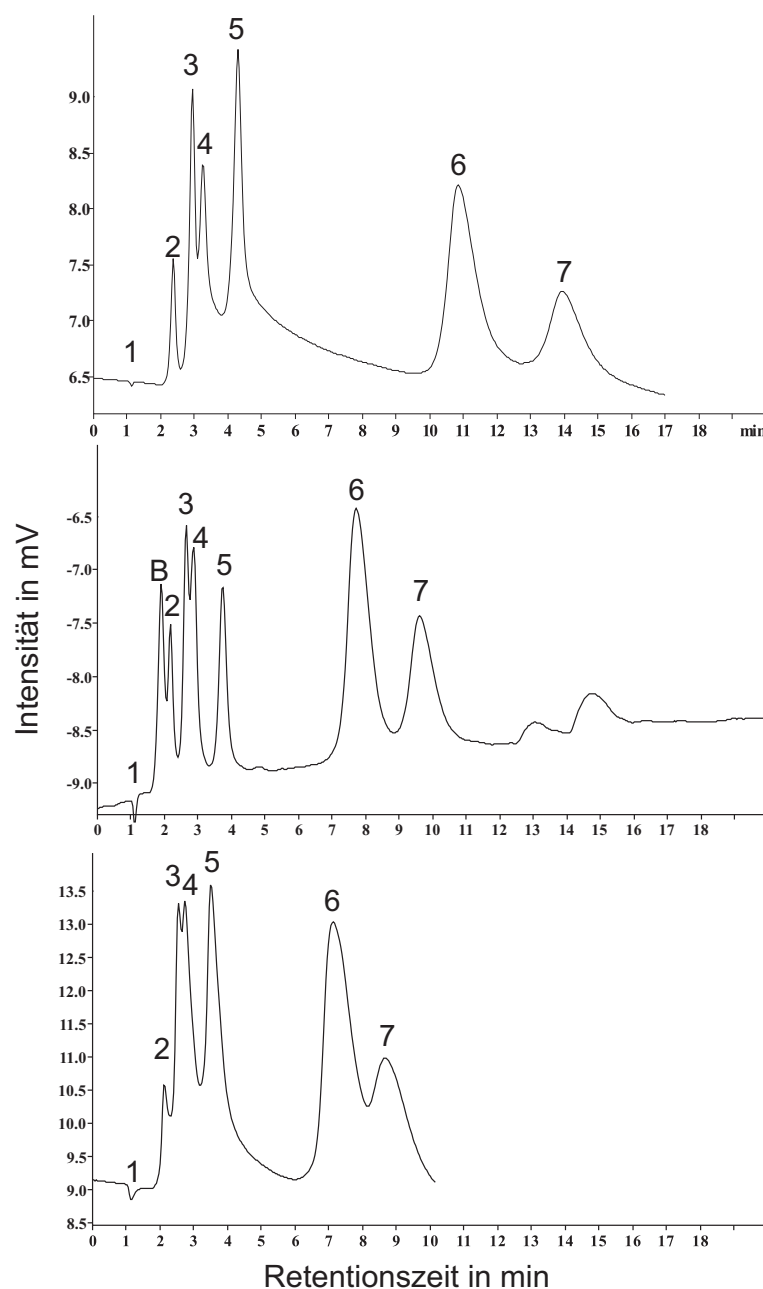


Abbildung 9.43: Abhängigkeit der Signalsymmetrien eines Vinylphenylbernsteinsäure-Austauschers von den gewählten Elutionsbedingungen unter Einsatz von Acetonitril als organischen Modifiern. Oberes Chromatogramm: 15 mmol/l HNO_3 , Mittlere Chromatogramm: 15 mmol/l HNO_3 + 5% ACN, Unteres Chromatogramm: 15 mmol/l HNO_3 nach Spülen mit 800 ml 10% ACN, 800 ml 5% ACN und 400 ml Reinstwasser. Sonstige Ionenchromatographische Bedingungen: Säulen-Dimension: 4 · 100 mm, Fluss: 0,7 ml/min, Probenschleife: 5 μl , Analytionen: 1-Totvolumen, 2-Lithium (1 mg/l), 3-Natrium (5 mg/l), 4-Ammonium (5 mg/l), 5-Kalium (10 mg/l), 6-Magnesium (10 mg/l), 7-Calcium (10 mg/l), B-vermutlich Homopolymer der Vinylphenylbernsteinsäure.

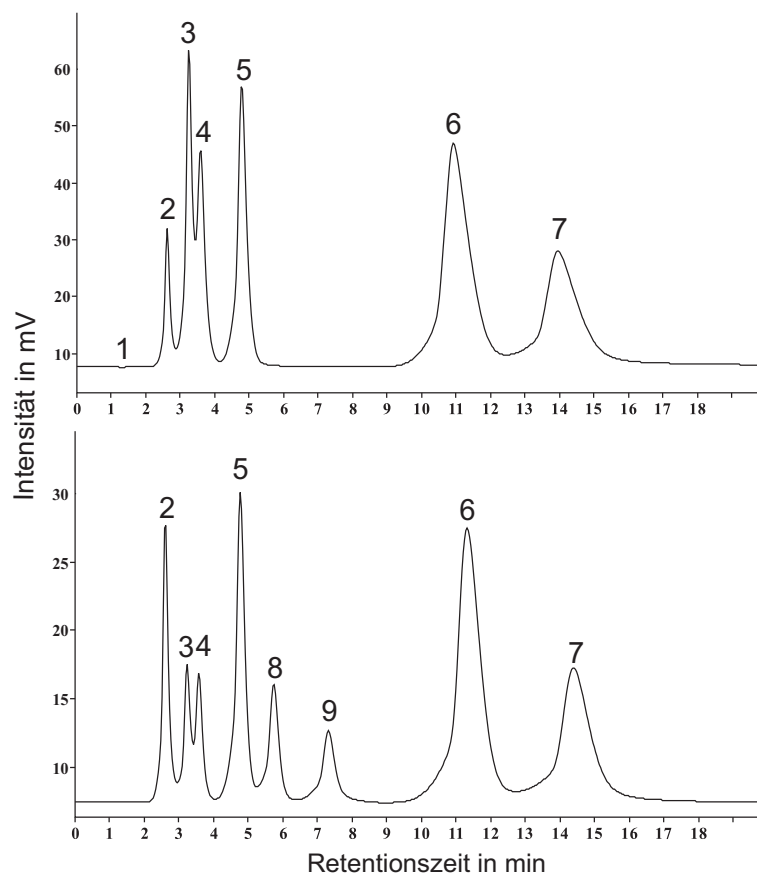


Abbildung 9.44: Ionenchromatographische Trennung an einem Austauscher, der mit 3,8 mmol Vinylphenylbernsteinsäure funktionalisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Eluent: 15 mmol/l HNO₃, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,7 ml/min, Detektion: suppressierte Leitfähigkeit, Analytionen: 1-Totvolumen, 2-Lithium (1 mg/l), 3-Natrium (5 mg/l), 4-Ammonium (5 mg/l), 5-Kalium (10 mg/l), 6-Magnesium (10 mg/l), 7-Calcium (10 mg/l), 8-Rubidium (10 mg/l), 9-Cäsium (10 mg/l).

Tabelle 9.16: Übersicht der chromatographischen Kenngrößen der Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen auf einem Ionenaustauscher, der durch Graften von Vinylphenylbernsteinsäure synthetisiert wurde. Ionenchromatographische Bedingungen: Säulendimension: 4 · 100 mm, Probenschleife: 5 µl, Fluss: 0,7 ml/min, Eluent: 15 mmol/l HNO₃, Detektion: suppressierte Leitfähigkeit, Analytionen: 1 mg/l: Lithium, Natrium und Ammonium, 10 mg/l: Kalium, Magnesium, Calcium, Rubidium und Cäsium.

| 230709BS | Li | Na | NH ₄ | K | Mg | Ca |
|-----------------------------------|------|-------|-----------------|-------|-------|-------|
| k' | 1,92 | 2,80 | 3,33 | 4,95 | 17,29 | 23,19 |
| Trennleistung Tp/m | 9900 | 11000 | 10000 | 11200 | 8800 | 7800 |
| Asymmetrie | 1,15 | 1,19 | 0,93 | 1,07 | 1,28 | 1,40 |
| Selektivitätsfaktor (bez. auf Na) | 0,79 | 1,00 | 1,13 | 1,52 | 4,54 | 5,99 |
| Auflösung | 3,73 | 1,77 | 4,97 | 11,57 | 3,47 | |

azität sollte größer als $20 \mu\text{eq/g}$ sein, um eine ausreichende Trennung der Analytionen gleicher Ladung zu erreichen. Entscheidend für die Selektivität des Austauschers ist die Acidität der Carboxylgruppen, die Kapazität und die Spacerlänge zwischen funktioneller Gruppe und Trägermaterial. Für den Einsatz in der EVO-Methode sind noch weitere Styrolcarbonsäuren geeignet, die über drei Säuregruppen oder Monocarbonsäure mit einem niedrigen pK_s -Wert verfügen. Damit würde ein direkter Vergleich zwischen Acidität und Säuregruppenanzahl in bezug auf die erhaltene Austauscherselektivität bei gleichzeitiger Erhöhung der lokalen Kapazität möglich.

Zur Darstellung von Ionenaustauschermaterialien, die Trenneffizienzen ähnlich dem PBDMA aufweisen, ist vermutlich ein Funktionalisierungsverfahren zu entwickeln, dass die Ionenaustauschergruppen ausschließlich an der Partikeloberfläche des Trägermaterials lokalisiert. Eine Möglichkeit, eine hohe lokale Austauscherdichte zu erreichen, ist die Darstellung kovalent gebundener Latexmaterialien. Die in dieser Arbeit vorgestellten Styrolcarbonsäuren könnten unter Einsatz von Divinylbenzol als Quervernetzer in einer Emulsionspolymerisation in ein Latex überführt werden. Durch Einsatz eines Linkers, der über Doppelbindungen zur Anknüpfung an das Trägermaterial und an den Latex verfügt, ist dann eine Anbindung an das Trägermaterial möglich. Der Einsatz eines agglomerierten Austauschers hat den Vorteil eines verbesserten Massentransfers.

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit liegt in der Darstellung von Copolymeren der vorgestellten Styrolcarbonsäuren und Monomeren wie Butadien oder Divinylbenzol. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit synthetisierten PBDMA-Austauschern könnte durch Einsatz von PS-DVB als Trägermaterial das Copolymer kovalent an den Träger grafted werden und eine pH-Stabilität des Ionenaustauschers gewährleistet werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Eingesetzte Chemikalien und verwendete Reinigungs- und Trocknungsverfahren

Molsieb

Zur Lagerung der absoluten Lösungsmittel wurde aktiviertes Molsieb verwendet. Die Trocknung erfolgte bei einer Temperatur von 433 K im Hochvakuum für 7 Stunden und anschließendem Abkühlen unter Schutzgasatmosphäre.

Cyclohexanon

Cyclohexanon wurde *in vacuo* destilliert und über Molsieb (4 Å) aufbewahrt.

Toluol

Toluol wurde durch Destillation gereinigt und anschließend statisch über Molsieb (3 Å) getrocknet.

Aceton

Aceton wurde einen Tag über Calciumchlorid vorgetrocknet und nach Zugabe von Phosphorpentoxid drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach anschließender Destillation wurde das Lösungsmittel über Molsieb (3 Å) aufbewahrt.

Maleinsäureanhydrid

Reinigung des Maleinsäureanhydrids erfolgte durch Sublimation und anschließender Lagerung unter Argonatmosphäre.

Tetrahydrofuran

THF wurde unter Rückfluss über einer Natrium-Kalium-Legierung erhitzt und anschließend über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Dichlormethan

Dichlormethan wurde über Calciumhydrid destilliert.

Dimethylformamid

DMF wurde kommerziell mit einem Wassergehalt $\leq 0,0005\%$ erworben und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Diisopropylamin

Diisopropylamin wurde über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt, abdestilliert und anschließend über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Tabelle 10.1: Chemikalien für die PBDMA-Synthese.

| Bezeichnung | Abkürzung | Qualität | Bezugsquelle |
|---------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| Maleinsäureanhydrid | MSA | ≥ 99% | Fluka |
| 1,3- Butadien | | ≥ 98% | Fluka |
| Toluol | | technisch | Univ. Marburg Chemikalienlager (CL) |
| Aceton | | technisch | Univ. Marburg CL |
| Cyclohexanon | | ≥ 99% | Merck |

Tabelle 10.2: Eingesetzte Chemikalien für die EVO-Synthese.

| Bezeichnung | Summenformel/Abkürzung | Qualität | Bezugsquelle |
|----------------------|------------------------|-----------|------------------|
| Vinylbenzoesäure | VBS | 98% | Alfa Aesar |
| Kaliumperoxodisulfat | KPS | p. a. | Merck |
| Wasser | H ₂ O | reins | Millipore |
| Ethanol | EtOH | technisch | Univ. Marburg CL |

Tabelle 10.3: Eingesetzte Chemikalien für die Ionomersynthese I. Aufgeführte Reihenfolge entspricht der Reihenfolge der Synthesevorschriften.

| Bezeichnung | Summenformel/Abkürzung | Qualität | Bezugsquelle |
|---------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|
| 4-Methylbenzoesäure | | z.S. | Merck |
| N-Bromsuccinimid | NBS | z.S. | Univ. Marburg CL |
| Azobisisobutyronitril | AIBN | 98% | AcrosOrganics |
| Cyclohexan | | techn. | Univ. Marburg CL |
| Aceton | | techn. | Univ. Marburg CL |
| Triphenylphosphin | PPh ₃ | techn. | Univ. Marburg CL |
| Formaldehyd | | 37% in H ₂ O | Univ. Marburg CL |
| Natriumhydroxid | NaOH | p.a. | Univ. Marburg CL |
| 4-Vinylbenzylchlorid | VBC | ≥ 90% | Fluka |
| Kaliumcyanid | KCN | p.a. | Univ. Marburg CL |
| Kaliumhydroxid (gepudert) | KOH | ≥ 85% | Fluka |
| Kaliumphthalimid | | ≥ 99% | Fluka |
| Dimethylformamid | DMF | ≥ 99,8% | Fluka |
| Hydrazinhydrat | | techn. | Univ. Marburg CL |
| Maleinsäurediethylester | | 98% | Riedel de Häen |
| Diethylester | | techn. | Univ. Marburg CL |

Tabelle 10.4: Eingesetzte Chemikalien für die Ionomersynthese II. Aufgeführte Reihenfolge entspricht der Reihenfolge der Synthesevorschriften.

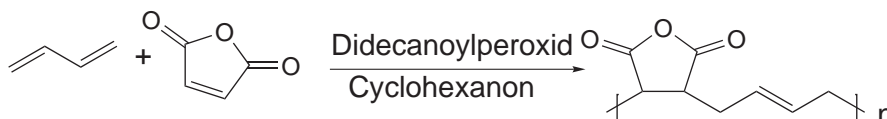
| Bezeichnung | Summenformel/Abkürzung | Qualität | Bezugsquelle |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------|
| Triethyl-1,1,2-ethantricarboxylat | | 99% | Aldrich |
| 4-tert.-Butylbrenzcatechin | | 98% | Merck |
| Natrium | Na | techn. | Univ. Marburg CL |
| Bromphthalsäureanhydrid | | 95% | ABCR |
| Schwefelsäure | H ₂ SO ₄ | 95-97% | Fluka |
| Methanol | MeOH | techn. | Univ. Marburg CL |
| Tributylvinylstannan | Bu ₃ Sn-Vinyl | 95% | ABCR |
| Palladiumacetat | Pd(OAc) ₂ | 47% | Merck |
| Chloressigsäure | | ≥ 99% | Fluka |
| Bromphenylacetonitril | | ≥ 98% | Aldrich |
| Kaliumcarbonat | K ₂ CO ₃ | reinst | KMF |
| Methyliodid | MeI | 99% | AcrosOrganics |
| Kaliumhydrogencarbonat | KHCO ₃ | p.a. | Merck |
| Hydrochinon | | z. S. | Merck |
| n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) | n-BuLi | | AcrosOrganics |
| Diisopropylamin | | techn. | Univ. Marburg CL |
| Brommethylacetat | | 97% | Aldrich |
| Natriumhydrid | NaH | 60% in PE | Univ. Marburg CL |
| Diethylphosphit | | 98% | AcrosOrganics |
| Natriumiodid | NaI | 99% | AcrosOrganics |
| Trimethylsilylbromid | TMS-Br | 97% | AlfaAesar |
| Dichlormethan | | techn. | Univ. Marburg CL |

Tabelle 10.5: Polymerstandards für Größenausschlusschromatographie.

| M_w | Substanz | Hersteller |
|-----------|-----------------------------|----------------------|
| 7.110.000 | Polystyrol | Polymerstandards |
| 3.900.000 | Polystyrol | Polymerstandards |
| 3.150.000 | Polystyrol | Merck |
| 1.290.000 | Polystyrol | Merck |
| 520.000 | Polystyrol | Merck |
| 316.500 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 220.500 | Polystyrol | Merck |
| 96.000 | Polystyrol | Merck |
| 49.170 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 39.000 | Polystyrol | Merck |
| 30.230 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 20.650 | Polystyrol | Merck |
| 13.880 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 10.850 | Polystyrol | Merck |
| 6.930 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 5.460 | Polystyrol | Merck |
| 2.970 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 2.100 | Polystyrol | Merck |
| 1.310 | Polystyrol | Polymer Laboratories |
| 1.050 | Polystyrol | Merck |
| 266,43 | 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl | Sigma Aldrich |
| 224,35 | 4-Pentylbiphenyl | Sigma Aldrich |
| 162,27 | 1-Phenylhexan | Merck |
| 120,2 | Propylbenzol | Merck |
| 92 | Toluol | BASF |
| LM | Tetrahydrofuran | Riedel de Hën |

10.2 Synthese des Copolymers Polybutadienmaleinsäureanhydrid

10.2.1 Darstellung des Copolymers



Allgemeine Synthesevorschrift

Der Aufbau des Synthesereaktors ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Das gasförmige 1,3-Butadien wurde vor der Synthese in einem Stickstoffkolben, welcher 70 ml abs. Cyclohexanon enthielt, bei 243 K einkondensiert und bis zur Verwendung bei einer Temperatur von 248 K im Gefrierschrank aufbewahrt.

Für den DOSINO wurden die Temperaturgrenzen wie folgt gewählt: Die Temperaturgrenzen wurden 5 K höher und niedriger als die entsprechende Reaktionstemperatur gewählt.

Unter Argonatmosphäre wurden Maleinsäureanhydrid und Didecanoylperoxid in Cyclohexanon vorgelegt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt und das trockeneisgekühlte Butadien über einen DOSINO zutitriert. Während der Zugabe wurde eine Temperatur-Zeit-Kurve aufgenommen. Die Zugabe des Butadiens wurde automatisch unterbrochen, wenn die Reaktionstemperatur 5 K unter- oder überschritten wurde. Nach Beendigung der Butadienzugabe wurde für eine Stunde bei T_{Reaktion} gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur für weitere 16 Stunden gerührt. Das Präpolymer wurde unter starkem Rühren in abs. Toluol gegeben, dabei entstand ein rosa-weißer Niederschlag der abfiltriert wurde. Der Feststoff wurde in abs. Aceton gelöst und erneut mit abs. Toluol ausgefällt. Trocknung des Feststoffes erfolgte bei 333 K *in vacuo*. Die exakten Syntheseparameter und die ermittelten Analytikdaten der einzelnen Copolymere sind in den nachfolgenden Unterkapiteln angegeben.

Experimentelle Daten ARD01

Tabelle 10.6: Ansatzgröße ARD01

| Edukt | Masse in g | Konzentration in mol | Äquivalent | Lösungsmittelmenge |
|---------------------|------------|----------------------|------------|--------------------|
| Maleinsäureanhydrid | 53,60 | 0,55 | 1,00 eq | 500 ml |
| 1,3-Butadien | 31,84 | 0,55 | 1,10 eq | 70 ml |
| Didecanoylperoxid | 1,54 | 0,004 | 0,01 eq | |

Reaktionstemperatur 353 K

Dosierdauer 61 min

Rührgeschwindigkeit 118 U/min

Nachreaktionszeit 0,75 h bei 353 K und 12 h bei 298 K

Aufarbeitung

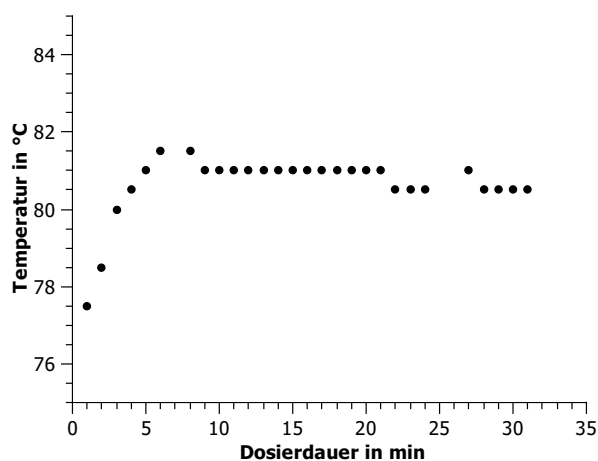
1. 1000 ml Toluol
2. 500 ml Aceton
3. 500 ml Toluol

Trocknung 1,5 d HV Raumtemperatur und 1 d 333 K HV

Ausbeute 29,1 g (35%)

Dosino-Programmierung $T_{max} = 358$ K und $T_{min} = 348$ K

Temperatur-Zeit-Verlauf $T_{max} = 354,5$ K und $T_{min} = 350,5$ K



Analytik

Elementaranalyse des Präpolymers ber.: 62% C, 31% O, 6% H; gef.: 57% C, 33% O, 6% H

FT-IR-ATR $\nu = 2919, 1848, 1774, 1705, 1436, 1216, 926, 731$ cm⁻¹.

SEC 26.000 g/mol

Experimentelle Daten ARD02

Tabelle 10.7: Ansatzgröße ARD02

| Edukt | Masse in g | Konzentration in mol | Äquivalent | Lösungsmittelmenge |
|---------------------|------------|----------------------|------------|--------------------|
| Maleinsäureanhydrid | 55,86 | 0,57 | 1,00 | 500 ml |
| 1,3-Butadien | 31,08 | 0,57 | 1,00 | 70 ml |
| Didecanoylperoxid | 1,54 | 0,004 | 0,01 | |

Reaktionstemperatur 343 K

Dosierdauer 52 min

Rührgeschwindigkeit 124 U/min

Nachreaktionszeit 3 h bei 343 K und 12 h bei 298 K

Aufarbeitung

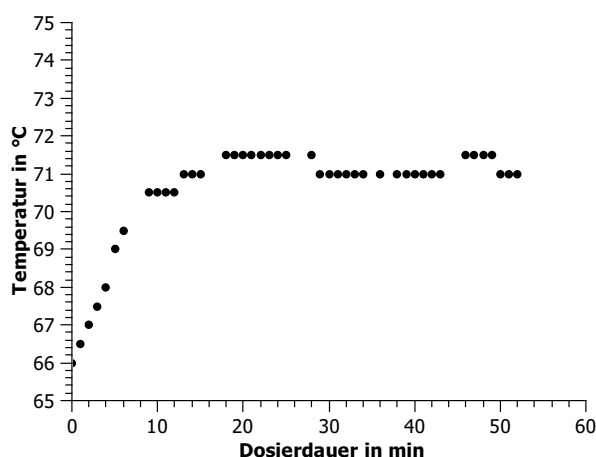
1. 1000 ml Toluol
2. 250 ml Aceton
3. 500 ml Toluol

Trocknung 1 d HV Raumtemperatur und 1 d 333 K HV

Ausbeute 37,0 g (43%)

Dosino-Programmierung $T_{max} = 348$ K und $T_{min} = 338$ K

Temperatur-Zeit-Verlauf $T_{max} = 344,5$ K und $T_{min} = 339,0$ K



Analytik

Elementaranalyse des Präpolymers ber.: 62% C, 31% O, 6% H; gef.: 55% C, 36% O, 6% H

FT-IR-ATR $\nu = 2928, 1847, 1698, 1415, 930, 730$ cm⁻¹.

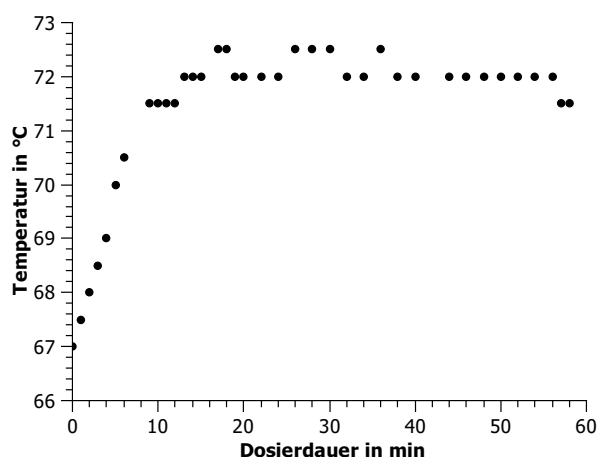
SEC 29.000 g/mol

Experimentelle Daten ARD03**Tabelle 10.8:** Ansatzgröße ARD03

| Edukt | Masse in g | Konzentration in mol | Äquivalent | Lösungsmittelmenge |
|---------------------|------------|----------------------|------------|--------------------|
| Maleinsäureanhydrid | 61,1 | 0,62 | 1,00 | 500 ml |
| 1,3-Butadien | 36,0 | 0,67 | 1,10 | 70 ml |
| Didecanoylperoxid | 1,76 | 0,005 | 0,01 | |

Reaktionstemperatur 343 K**Dosierdauer** 58 min**Rührgeschwindigkeit** 131 U/min**Nachreaktionszeit** 1 h bei 343 K und 12 h bei 298 K**Aufarbeitung**

1. 1000 ml Toluol
2. 600 ml Aceton
3. 500 ml Toluol

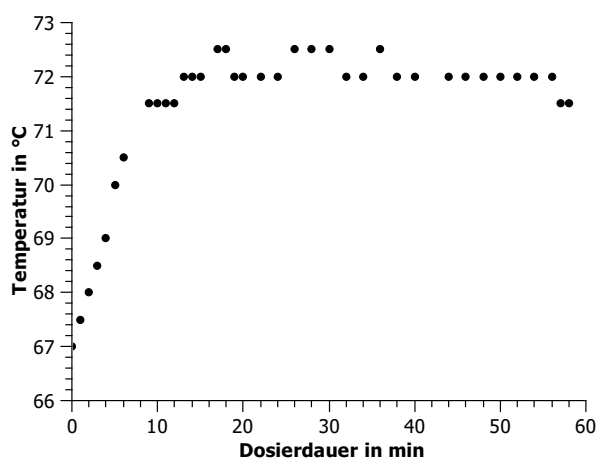
Trocknung 1,5 d HV Raumtemperatur und 1 d HV 333 K**Ausbeute** 27,5 g (29%)**Dosino-Programmierung** $T_{max} = 348$ K und $T_{min} = 338$ K**Temperatur-Zeit-Verlauf** $T_{max} = 345,5$ K und $T_{min} = 339,0$ K**Analytik****Elementaranalyse Präpolymer** ber.: 62% C, 31% O, 6% H; gef.: 59% C, 32% O, 7% H**FT-IR-ATR** $\nu = 2922, 1848, 1775, 1436, 1216, 1084, 934, 733$ cm⁻¹.**SEC** 67.000 g/mol

Experimentelle Daten ARD04**Tabelle 10.9:** Ansatzgröße ARD04

| Edukt | Masse in g | Konzentration in mol | Äquivalent | Lösungsmittelmenge |
|---------------------|------------|----------------------|------------|--------------------|
| Maleinsäureanhydrid | 53,6 | 0,55 | 1,00 | 500 ml |
| 1,3-Butadien | 29,53 | 0,55 | 1,00 | 70 ml |
| Didecanoylperoxid | 1,54 | 0,004 | 0,01 | |

Reaktionstemperatur 343 K**Dosierdauer** 58 min**Rührgeschwindigkeit** 121 U/min**Nachreaktionszeit** 1 h bei 343 K und 36 h bei 298 K**Aufarbeitung**

1. 1000 ml Toluol
2. 300 ml Aceton
3. 500 ml Toluol

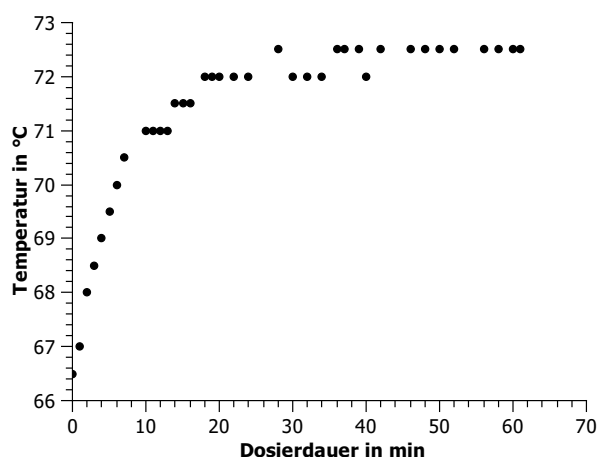
Trocknung 1,5 d HV Raumtemperatur und 1 d HV 333 K**Ausbeute** 43,5 g (52%)**Dosino-Programmierung** $T_{max} = 348$ K und $T_{min} = 338$ K**Temperatur-Zeit-Verlauf** $T_{max} = 345,5$ K und $T_{min} = 338,5$ K**Analytik****Elementaranalyse des Präpolymers** ber.: 62% C, 31% O, 6% H; gef.: 57% C, 31% O, 6% H**FT-IR-ATR** $\nu = 2951, 1697, 1414, 1178, 1096, 729$ cm⁻¹.**SEC** 49.000 g/mol

Experimentelle Daten ARD05**Tabelle 10.10:** Ansatzgröße ARD05

| Edukt | Masse in g | Konzentration in mol | Äquivalent | Lösungsmittelmenge |
|---------------------|------------|----------------------|------------|--------------------|
| Maleinsäureanhydrid | 69,9 | 0,71 | 1,00 | 500 ml |
| 1,3-Butadien | 28,57 | 0,53 | 0,74 | 70 ml |
| Didecanoylperoxid | 1,54 | 0,004 | 0,01 | |

Reaktionstemperatur 343 K**Dosierdauer** 61 min**Rührgeschwindigkeit** 131 U/min**Nachreaktionszeit** 1 h bei 343 K und 58 h bei 298 K**Aufarbeitung**

1. 1000 ml Toluol
2. 500 ml Aceton
3. 500 ml Toluol

Trocknung 1,5 d HV Raumtemperatur und 1 d HV 333 K**Ausbeute** 65,0 g (58%)**Dosino-Programmierung** $T_{max} = 348$ K und $T_{min} = 338$ K**Temperatur-Zeit-Verlauf** $T_{max} = 345,5$ K und $T_{min} = 338,5$ K**Analytik****Elementaranalyse des Präpolymers** ber.: 62% C, 31% O, 6% H; gef.: 58% C, 32% O, 7% H**FT-IR-ATR** $\nu = 2936, 1695, 1416, 1165, 970$ cm⁻¹.**SEC** 43.000 g/mol

10.2.2 Programmierung des Dosinos**Tabelle 10.11:** Methode „Butafill“.

| Parameter | |
|-------------------------|------------|
| <i>Volumen und Rate</i> | |
| Volumen | 0,5 ml |
| Dos.-Rate | 5,0 ml/min |
| T-Messung | aus |
| Füll-Rate | 10 ml/min |
| Automat. Füllen | ein |
| <i>Dosiereinheit</i> | |
| Verwendung | Einfach |
| <i>Überwachung</i> | |
| T-Messung | aus |
| Volumen | aus |

Tabelle 10.12: Methode „Butados“.

| Parameter | |
|-------------------------|---------------------------|
| <i>Volumen und Rate</i> | |
| Volumen | 20 ml |
| Dos.-Rate | 3,0 ml/min |
| T-Messung | ein |
| Aufzeichnungsintervall | 5 s |
| Füll-Rate | 0,5 ml/min |
| Automat. Füllen | aus |
| <i>Dosiereinheit</i> | |
| Verwendung | Einfach |
| <i>Überwachung</i> | |
| T-Messung | ein |
| Untergrenze | Reaktionstemperatur - 5 K |
| Obergrenze | Reaktionstemperatur + 5 K |
| Aktion | warten |
| Alarm-Pins | keine |

Tabelle 10.13: Methode „Butadien“.

| | | |
|--------------------|---------------|----------|
| Schritt 1 | Befehl | Pause |
| | Pause | 10 s |
| Schritt 2 | Befehl | Control |
| | Schnittstelle | Remote |
| | Signale | 0001 |
| Schritt 3 | Befehl | Method |
| | Method | Butafill |
| Schritt 4 | Befehl | Control |
| | Schnittstelle | Remote |
| | Signale | 0010 |
| Schritt 5 | Befehl | Method |
| | Method | Butados |
| Schritt 6 (2) | Befehl | Control |
| | Schnittstelle | Remote |
| | Signale | 0001 |
|bis Schritt 30 | | |

10.2.3 Bestimmung der Molekulargewichtes der Copolymere

Das Molekulargewicht der PBDMA-Copolymere erfolgte mit organischer Größenausschlusschromatographie. Die Größenausschlusschromatographie wurde an dem in Abbildung 10.1 gezeigten System durchgeführt. Als Eluent wurde stabilisiertes THF (Stabilisator: 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol) verwendet. Die Flussrate betrug 0,35 ml/min, der Eluent wurde vor Gebrauch bei 273 K im Ultraschallbad entgast. Die UV/Vis-Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm. Die Kalibration wurde mit den in Tabelle 10.5 aufgeführten, in THF gelösten Standards der Konzentration 50 mg/l durchgeführt.

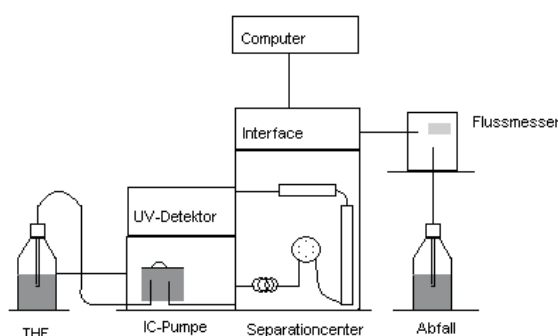


Abbildung 10.1: Schematische Darstellung der verwendeten SEC-Apparatur.

10.3 Darstellung der gecoateten Ionenaustauscher

10.3.1 Belegung des Trägermaterials

Die Belegung des Silicagels mit den synthetisierten Copolymeren wurde von der Firma Metrohm AG, Herisau, durchgeführt. Das verwendete Kieselgel (10 eq, Nucleosil 100-7 von Macherey Nagel) wurde bei 373 K und einem Druck von 30 mbar für zwei Stunden an einem Rotationsverdampfer getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Copolymerlösung aus PBDMA (2,2 eq) und Aceton hergestellt. Diese wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit dem Radikalstarter Dicumylperoxid (0,1 eq) zu dem Kieselgel gegeben. Es wurde 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt und das Lösungsmittel wurde bei 318 K *in vacuo* entfernt und der Träger für 2,5 h getrocknet. Anschließend wurde der Rotationsverdampfer mit Argon geflutet und für 12 h auf 433 K erwärmt. Nach Abkühlen des Trägers auf Raumtemperatur erfolgte die Reinigung des beschichteten Kationenaustauschers durch Überführung in eine präparative Säule und anschließendem Spülen mit Eluent, Millipore und Aceton. Eine Abtrennung der Agglomerate erfolgte über Filtrieren durch ein Kunststoffsieb (20 μm). Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* bei 343 K wurde eine weitere Belegung mit identischer Durchführung wiederholt. Anschließend konnte der Kationenaustauscher zum Packen verwendet werden.

10.3.2 Packen der Trägermaterialien

Die Durchführung erfolgte nach einer Anleitung der Firma Metrohm AG, Herisau. Für eine Peaksäule mit 150 mm Länge wurden 1,80 g Austauscher in 25 ml Reinstwasser gelöst und für 2 min im Ultraschallbad homogenisiert. Die Säule wurde mit 6 ml Reinstwasser gefüllt und der hergestellte Slurry zügig dazugegeben. Anschließend wurde das Vorratsgefäß mit Reinstwasser aufgefüllt und die Apparatur verschlossen. Der Packdruck betrug 500 bar, nach 140 ml Spülmenge wurde die Pumpe abgestellt. Nachdem sich der Druck abgebaut hatte, konnte die Säule von der Apparatur getrennt werden.

Das überschüssige Material wurde mit einem Schaber entfernt und die Säule mit einer Fritte, einem Dichtring, einem Zwischenstück, einer Endkappe und einem Verschlussstopfen an beiden Seiten verschlossen. Die Säule wurde anschließend 12 h mit einem Eluenten aus 4 mmol/l Weinsäure und 0,75 mmol/l Dipicolinsäure in Reinstwasser gespült. Der Aufbau der Packapparatur ist Abbildung 10.2 zu entnehmen.

10.4 Darstellung der oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauscher

10.4.1 Durchführung der Graftpolymerisation

Ansatzgröße für 1 g Trägermaterial

In einem 50 ml Reaktor wurde bei 343 K 1,0 g Polystyrol-Divinylbenzol suspendiert in 6 ml Ethanol und 23 ml Reinstwasser vorgelegt. Nach 20 Minuten Rühren (5000 U/min) wurde das Ionomer (1,0 eq) in fester Form zugegeben und zusätzlich mit 0,7 ml Ethanol und 6 ml Reinstwasser versetzt. Nach weiteren 15 Minuten wurde der Radikalstarter (1,0 eq) mit möglichst wenig Reinstwasser zugegeben. Die Reaktionszeit betrug 240 Minuten und die Suspension anschließend heiß abfiltriert. Danach wurde der Ionenaustauscher mit Reinstwasser gewaschen und als Suspension in 20 ml 10 mmol/l Salpetersäure bis zum Packen aufbewahrt.

10.4.2 Packen der Trägermaterialien

Für eine Peaksäule mit 100 mm Länge und 2 mm Innendurchmesser wurden 1,0 g Austauscher in 20 ml verdünnter Salpetersäure suspendiert und für 5 min im Ultraschallbad homogenisiert. Die Säule wurde mit 6 ml Reinstwasser aufgefüllt und der hergestellte Slurry zügig dazugegeben. Anschließend wurde das Vorratsgefäß mit Reinstwasser aufgefüllt und die Apparatur verschlossen. Der Packdruck betrug 500 bar, nach 150 ml Spülmenge an verdünnter Salpetersäure wurde die Pumpe abgestellt. Nach 30 Minuten konnte die Säule von der Apparatur getrennt werden. Das überschüssige Material wurde mit einem Schaber entfernt und die Säule mit einer Fritte, einem Dichtring, einem Zwischenstück, einer Endkappe und einem Verschlussstopfen an beiden Seiten verschlossen. Der Aufbau der Packapparatur ist Abbildung 10.2 zu entnehmen.

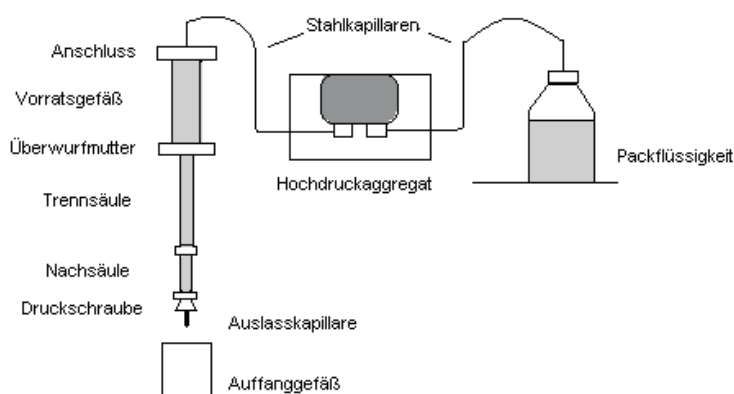


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung der verwendeten Packapparatur.

10.5 Kapazitätsbestimmung

Die Kapazitätsbestimmung der hergestellten Kationenaustauscher-Materialien erfolgte mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden, die in den nachfolgenden Unterkapiteln näher beschrieben werden. Dabei werden die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung der Kapazität unterschiedliche Werte liefern, da sie auf verschiedenen Prinzipien beruhen. Es ist zu beachten, dass in allen drei Verfahren eine Aussage über die gesamten verfügbaren Austauschergruppen getroffen werden und keine Angabe über die lokale Kapazität, genauer gesagt die Dichte oder Verteilung der Austauschergruppen auf der stationären Phase, erfolgt. Somit ist auch kein direkter Vergleich zwischen polymerbeschichteten und gegräfteten Ionenaustauschern möglich.

10.5.1 Bestimmung der Kapazität durch Verdrängungsverfahren mit online-Detektion

Mit Hilfe des Verdrängungsverfahrens ist es möglich, die Kapazität, die ein Kationenaustauscher im Sauren aufweist, zu bestimmen. Es werden nicht alle funktionellen Gruppen sondern die Säuregruppen, die unter sauren Elutionsbedingungen zur Verfügung stehen, also abhängig vom pK_s -Wert der Säuregruppe, erfasst. Die Kapazitätsbestimmung erfolgt online mittels Leitfähigkeitsdetektion und wurde von *M. Raskop* entwickelt. Dabei belädt man den zu untersuchenden Ionenaustauscher mit 10 mmol/l Salpetersäure bis zur vollständigen Sättigung des Ionenaustauschermaterials mit Protonen. Anschließend spült man den Austauscher mit Reinstwasser bis die Leitfähigkeit näherungsweise einen Wert von $0 \mu S$ annimmt. Durch Verwendung von 1 mmol KNO_3 -Lösung werden nun jeweils ein Proton durch ein Kaliumion verdrängt. Dies geht mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit einher und entspricht einer Leitfähigkeit von 1 mmol/l Salpetersäure, wie aus Abbildung 10.3 zu entnehmen ist. Durch Verringerung der Leitfähigkeit auf einen Wert von 1 mmol/l Kaliumnitrat zeigt sich, dass aller Austauschergruppen mit Kalium besetzt sind. Über die Gesamtanzahl der Carbonsäuregruppen und der Funktionalisierungsdichte kann keine Aussage getroffen werden. Deshalb wurde für einen Kapazitätsbereich der in diesem Kapitel vorgestellten Austauschermaterialien die Verdrängung der Hydro-

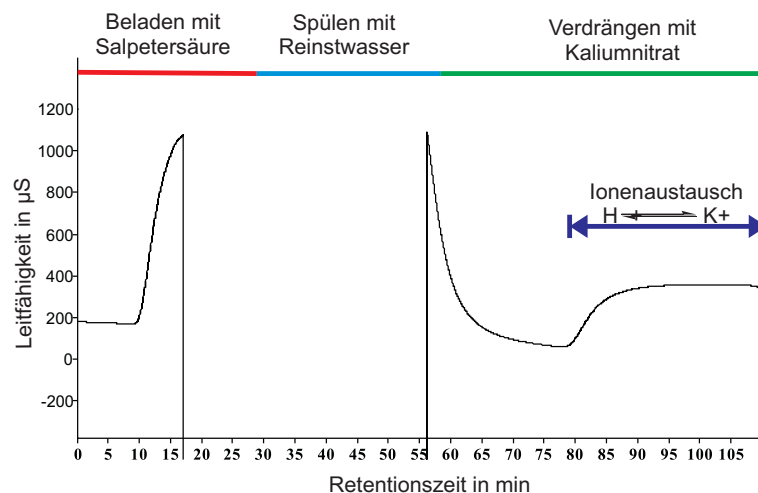


Abbildung 10.3: Leitfähigkeitsverlauf während des Verdrängungsverfahrens.

niumionen durch eine 1 mmol/l Kaliumhydroxidlösung statt mit Kaliumnitrat durchgeführt. Durch eine pH-Wertänderung von pH = 2 auf pH = 11 findet eine Deprotonierung aller Austauscherguppen statt, so dass in diesem Fall die Gesamtkapazität unabhängig vom pK_s -Wert der funktionellen Gruppe bestimmt werden kann.

10.5.2 Bestimmung der Kapazität mit Hilfe der Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ermöglicht die Bestimmung des Sauerstoffmassenanteils im funktionalisierten Polymer. Für ein Polymer mit einem Sauerstoffanteil von 2% (w/w) ergibt sich eine theoretische Austauschkapazität von $1200 \mu\text{mol/g}_{\text{Polymerharz}}$. Damit werden alle Sauerstoffatome im Polymer erfasst und somit sollten mit dieser Methode die höchsten Kapazitäten ermittelt werden. Der Sauerstoffgehalt kann dabei entweder dem Gehalt an Carbonsäuregruppen oder dem Gehalt von Carbonsäuregruppen und von etwaigen Sulfonsäuregruppen, die durch den eingesetzten Radikalstarter Kaliumperoxodisulfat angebunden wurden, entsprechen. Es wird also keine Unterscheidung zwischen den gewünschten schwach sauren Austauscherfunktionen und den eventuell existierenden stark sauren Kationenaustauschergruppen getroffen. Die Elementaranalysen wurden von der Routineanalytik des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von *Dr. J. Knecht* durchgeführt.

10.5.3 Bestimmung des Schwefelgehaltes mittels ICP-AES

Durch Einsatz des wasserlöslichen Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat in der EVO-Methode ist es möglich, neben der kovalenten Anbindung der Styrolverbindungen eine Sulfonierung des Trägermaterials durchzuführen. Daher wurden für eine funktionelle Gruppe, Bernsteinsäure, Ionenaustauscher, die unter Einsatz verschiedener Radikalstarter- und Monomerkonzentrationen synthetisiert wurden,

auf ihren Schwefelgehalt mittels ICP-AES untersucht. (Die Funktionsweise des ICP-AES ist der einschlägigen Sachliteratur zu entnehmen.[28]) Dazu wurde eine Suspension des getrockneten Trägers mit Reinstwasser und einem nichtionischen Tensid, Octoxinol-9, dargestellt.

10.6 Synthese der Monocarbonsäuren

10.6.1 Synthese der Vinylbenzoesäure

Darstellung der 4-Brommethylbenzoesäure, AR09

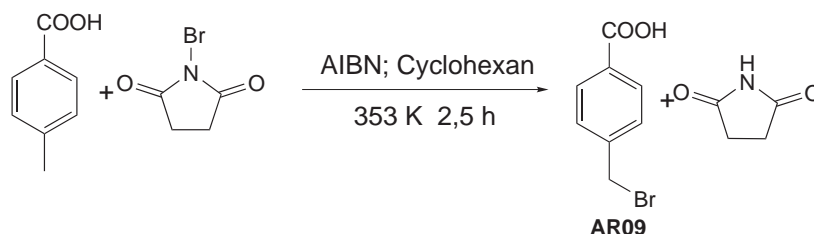


Tabelle 10.14: Ansatzgröße **AR09**

| | | | |
|-----------------------|--------|-----------|--------|
| 4-Methylbenzoesäure | 25,0 g | 184 mmol | 1,0 eq |
| N-Bromsuccinimid | 33,0 g | 184 mmol | 1,0 eq |
| Azobisisobutyronitril | 0,12 g | 0,76 mmol | 4 meq |
| Cyclohexan | 200 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift.[92] 4-Methylbenzoesäure und N-Bromsuccinimid wurden in abs. Cyclohexan gelöst. Nach Zugabe von AIBN für 2,5 Stunden bei 353 K refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendem Kühlen bei einer Temperatur von 273 K für eine Stunde wurde der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und dreimal mit je 100 ml Cyclohexan gewaschen. Der Feststoff wurde mit 400 ml dest. Wasser versetzt und 10 Minuten gerührt, anschließend mit Eiswasser gewaschen und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Man erhält einen weißen Feststoff in 58% Ausbeute.¹

¹**H-NMR:** (300 MHz, d₆-Aceton): δ = 7,92 (d, 2H, 3J = 8,4 Hz, 2 H_{aromat}); 7,60 (d, 2H, 3J = 8,4 Hz, 2 H_{aromat}), 4,71 (s, 2H, CH₂Br).

¹³**C-NMR:** (75 MHz, d₆-Aceton): δ = 168,9 (COOH), 145,6 (C_{aromat,quart}), 132,5 (C_{aromat,quart}), 132,1 (CH_{aromat}), 131,8 (CH_{aromat}), 34,4 (CH₂Br).

¹ Alle Ausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt und auf die Einwaage an Edukt bezogen.

Darstellung von (4-Carboxybenzyl)-triphenylphosphoniumbromid, AR10

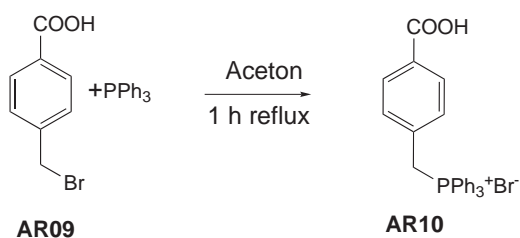


Tabelle 10.15: Ansatzgröße AR10

| | | | |
|-------------------|--------|----------|--------|
| AR01 | 23,1 g | 107 mmol | 1,0 eq |
| Triphenylphosphin | 28,1 g | 107 mmol | 1,0 eq |
| Aceton | 750 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift.[92] Unter Schutzgasatmosphäre wurden **AR09** und Triphenylphosphin in abs. Aceton gelöst und 1,5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung für 1 h bei 273 K gekühlt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 200 ml eingengt und erneut eine halbe Stunde bei 273 K gekühlt. Der weiße Feststoff wurde dreimal mit je 40 ml *tert*-Butylmethylether gewaschen und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das 4-Carboxybenzyltriphenylphosphoniumbromid wurde ohne weitere Aufarbeitung in der Wittig-Olefinierung **AR01** eingesetzt.

Darstellung von Vinylbenzoesäure, AR01

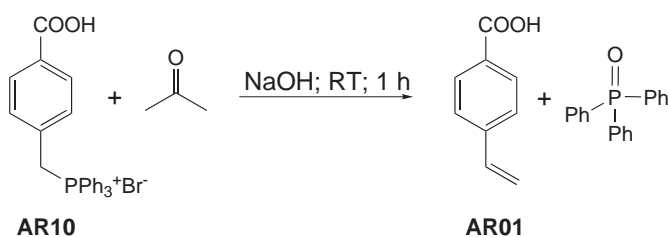


Tabelle 10.16: Ansatzgröße AR01

| | | | |
|-----------------------|--------|----------|--------|
| AR02 | 47,0 g | 100 mmol | 1,0 eq |
| 37% Formaldehydlösung | 500 ml | | |
| Natriumhydroxid | 32,0 g | 800 mmol | 8,0 eq |
| dest. Wasser | 300 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach der Literaturvorschrift von [93]. **AR10** wurde in 150 ml dest. Wasser suspendiert und 37% Formaldehydlösung zugegeben. Unter Rühren wurden innerhalb von 45 min 800 mmol/l wässrige Natronlauge zugetropft und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit 18,5%iger Salzsäure auf pH = 1 gebracht. Der

entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Vinylbenzoesäure wurde als weißer Feststoff in 89% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,09 (d, 2H, 3J = 8,4 Hz, 2*H_{aromat}); 7,50 (d, 2H, 3J = 8,1 Hz, 2*H_{aromat}), 6,77 (dd, 1H, 3J = 10,8 Hz und 17,7 Hz, =CH), 5,90 (d, 1H, 3J = 17,7 Hz, =CH_{trans}), 5,41 (d, 1H, 3J = 10,8 Hz, =CH_{cis}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 171,1(COOH), 136,0 (C_{aromat,quart}), 130,5 (CH_{aromat}), 128,4 (C_{aromat,quart}), 126,2 (CH_{aromat}), 116,9 (=CH-2).

10.6.2 Synthese der Vinylphenylelessigsäure, AR02

Darstellung von Vinylphenylacetonitril, AR11

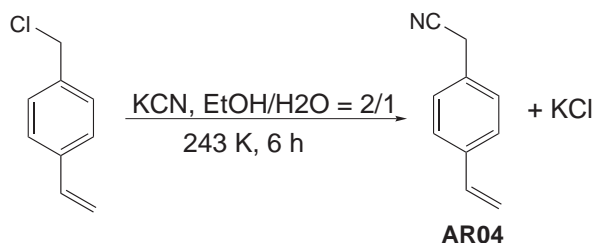


Tabelle 10.17: Ansatzgröße AR11

| | | | |
|----------------------|---------|----------|--------|
| 4-Vinylbenzylchlorid | 18,4 ml | 131 mmol | 1,0 eq |
| Kaliumcyanid | 17,08 g | 262 mmol | 2,0 eq |
| Ethanol | 33 ml | | |
| dest. Wasser | 18 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach Abwandlung einer Literaturvorschrift von [95]. Kaliumcyanid wurde in Wasser gelöst und mit einem Gemisch aus Ethanol und 4-Vinylbenzylchlorid versetzt. Die entstandene orange Suspension wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Kaliumchlorid wurde abfiltriert und das Ethanol *in vacuo* entfernt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* erhielt man das Produkt als braunes Öl in quantitativer Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,40 (d, 2H, 3J = 8,1 Hz, CH_{aromat}), 7,28 (d, 2H, 3J = 8,1 Hz, CH_{aromat}), 6,75 (dd, 1H, 3J = 10,8 Hz und 17,7 Hz, =CH), 5,83 (d, 1H, 3J = 17,7 Hz; =CH_{2trans}), 5,34 (d, 1H, 3J = 10,8 Hz, =CH_{2cis}), 3,71 (s, 2H, NC-CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 136,9 (=CH), 135,6 (C_{aromat}), 129,0 (C_{aromat}), 127,7 (2*C_{aromat}), 126,4 (2*C_{aromat}), 117,6 (CN), 114,1 (=CH₂), 22,64 (CH₂).

FT-IR-ATR: ν = 3088, 3010, 2251, 1631, 1570, 1512, 990, 911, 820.

EI-MS M= 143 (Molekülpeak); 116 (-Vinyl); 102 (-CN); 89 (Benzyl); 77 (Phenyl); 63; 51.

Darstellung von Vinylphenylelessigsäure AR02

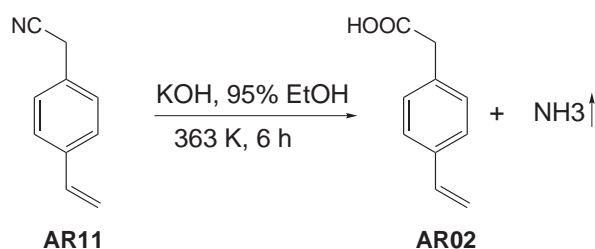


Tabelle 10.18: Ansatzgröße AR02

| | | | |
|---------------------|--------|------------|--------|
| AR01 | 20,8 g | 145,3 mmol | 1,0 eq |
| gep. Kaliumhydroxid | 47,3 g | 842,5 mmol | 5,8 eq |
| Hydrochinon | 0,01 g | | |
| Ethanol | 210 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift von [94]. Es wurde gepudertes Kaliumhydroxid in 95%igem Ethanol gelöst und mit Hydrochinon versetzt. Anschließend wurde **AR11** zugegeben und die Lösung für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde der entstehende Ammoniak durch einen Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff in dest. Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 gebracht. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit dest. Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Chloroformphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Es wurden 96% des Produktes **AR02** als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) = 7,43 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz, CH_{aromat}), 7,38 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz, CH_{aromat}), 6,70 (dd, 1H, ³J = 10,8 Hz und 17,6 Hz, -CH=), 5,72 (d, 1H, ³J = 17,6 Hz, =CH_{2trans}), 5,23 (d, 1H, ³J = 10,8 Hz, =CH_{2cis}), 3,62 (s, 2H, CH₂COOH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz) = 177,2 (COOH), 136,7 (C_{aromat}), 136,3 (C_{aromat}), 132,9 (C_{aromat}), 129,5 (CH_{aromat}), 126,4 (CH_{aromat}), 114,0 (=CH₂), 40,8 (CH₂).

FT-IR-ATR: ν = 3086, 3005, 2925, 1697, 1629, 990, 903, 825 cm⁻¹.

10.7 Synthese der Styroidicarbonsäuren

10.7.1 Synthese von Vinylbenzylasparaginsäure AR07

Synthese von Vinylbenzylphthalimid AR26

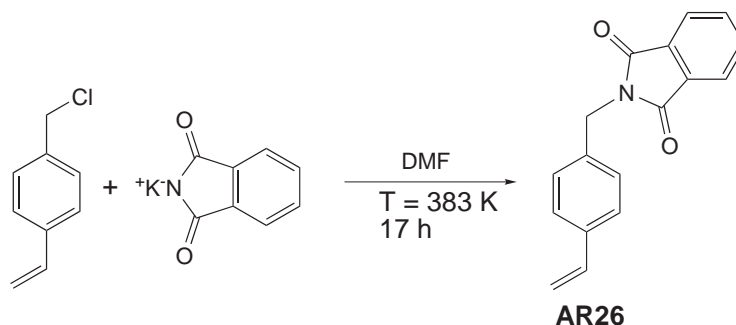


Tabelle 10.19: Ansatzgröße **AR26**

| | | | |
|-----------------------|--------|-----------|---------|
| 4-Vinylbenzylchlorid | 7,5 ml | 53,2 mmol | 1,0 eq |
| Kaliumphthalimid | 8,6 g | 54,1 mmol | 1,01 eq |
| Dimethylformamid abs. | 50 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift nach [99]. Unter Stickstoffatmosphäre wurden 8,7 g Kaliumphthalimid in 50 ml destilliertem Dimethylformamid gelöst und 7,5 ml 4-Vinylbenzylchlorid dazu gegeben. Anschließend wurde bei 328 K 17 h gerührt und nach Abkühlen das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen, einmal mit 0,2 M Natriumhydroxid-Lösung, zweimal mit Reinstwasser gewaschen und das Lösungsmittel der organischen Phase *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und man erhielt N-(4-Vinylbenzyl)phthalimid **AR26** als weißen flockigen Feststoff in einer Ausbeute von 45%.

DC: $R_f = 0,15$ (Pentan/Ethylacetat = 10/1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) = 7,75 (m, 4H, CH_{arom} (4 \times)); 7,40 (m, 4H, CH_{arom} (4 \times)); 6,71 (dd, 1H, $^3J = 10,9$ Hz, $^3J = 17,6$ Hz, CH_{olef}); 5,73 (d, 1H, $^3J = 17,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{olef,trans}}$); 5,23 (d, 1H, $^3J = 10,9$ Hz, $\text{CH}_{\text{olef,cis}}$); 4,82 (s, 2H, CH_2);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) = 168,0 (CO (2 \times)); 137,2 (C_q); 136,3 (CH_{olef}); 135,8 (C_q); 133,9 (CH_{arom} (2 \times)); 132,1 (C_q); 128,8 (CH_{arom} (2 \times)); 126,4 (CH_{arom} (2 \times)); 123,3 (CH_{arom} (2 \times)); 114,1 ($\text{CH}_{2,\text{olef}}$); 41,3 (CH_2).

Synthese von Vinylbenzylamin AR12

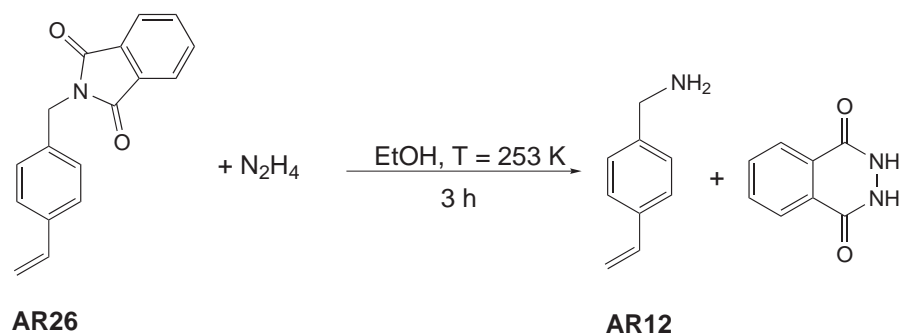


Tabelle 10.20: Ansatzgröße AR12

| | | | |
|-----------------------------|---------|----------|--------|
| N-(4-Vinylbenzyl)phthalimid | 1,0 g | 3,8 mmol | 1,0 eq |
| Hydrazinhydrat | 0,25 ml | 5,3 mmol | 1,4 eq |

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von [99]. Es wurden 1,0 g N-(4-Vinylbenzyl)phthalimid in 20 ml Ethanol gelöst. Nach Erhitzung unter Rückfluss wurden 0,25 ml Hydrazinhydrat zum Gemisch gegeben und für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC (Pentan/Ethylacetat = 10/1) verfolgt und nach Abschluss der Umsetzung das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der weiße Rückstand wurde in 30 ml Diethylether aufgenommen, einmal mit 50 ml 20%-iger Natriumhydroxid-Lösung und zweimal mit 30 ml Reinstwasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und man erhielt 4-Vinylbenzylamin AR12 als gelbes Öl in einer Ausbeute von 65%.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) = 7,40 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz, CH_{arom} (2×)); 7,28 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz, CH_{arom} (2×)); 6,75 (dd, 1H, ³J = 10,9 Hz und 17,6 Hz, CH_{olef}); 5,76 (d, 1H, ³J = 17,6 Hz, CH_{olef,trans}); 5,24 (d, 1H, ³J = 10,9 Hz, CH_{olef,cis}); 3,85 (s, 2H, CH₂); 1,46 (bs, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) = 142,9 (C_q); 136,5 (CH_{olef}); 136,2 (C_q); 127,2 (CH_{arom} (2×)); 126,3 (CH_{arom.} (2×)); 113,4 (CH_{2,olef}); 46,2 (CH₂).

Synthese von Vinylbenzylasparginsäurediethylester AR13

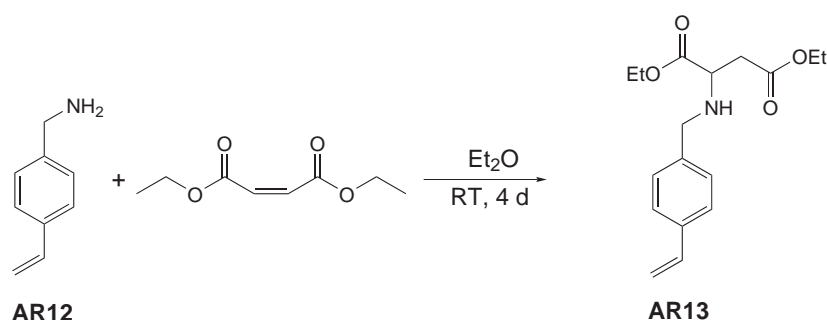


Tabelle 10.21: Ansatzgröße AR13

| | | | |
|-------------------------|-------|-----------|--------|
| 4-Vinylbenzylamin | 1,7 g | 12,8 mmol | 1,0 eq |
| Maleinsäurediethylester | 5,1 g | 30,0 mmol | 2,3 eq |
| Diethylether | 30 ml | | |

Es wurden 30 ml Diethylether, 1,7 g 4-Vinylbenzylamin sowie 5,1 g Maleinsäurediethylester vorgelegt und für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC (Pentan/Ethylacetat = 10/1) kontrolliert. Da nach 3 Tagen noch Edukt am DC detektiert wurde, wurde weiterer Maleinsäurediethylester (2,0 g) zugegeben. Nach Abschluss der Reaktion (4 d) wurde das Gemisch mit 35 ml 8 mol/l HCl versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach der Extraktion mit 30 ml destilliertem Diethylether wurde die wässrige Phase mit gepudertem Kaliumhydroxid stark basisch (pH 14) gemacht und im Anschluss mit destilliertem Diethylether extrahiert. Die etherische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das überschüssige Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Man erhielt ein farbloses Öl als Produkt.

DC: $R_f = 0,15$ (Pentan/Ethylacetat = 10/1).

¹H-NMR (d₆-Aceton, 300 MHz) = 7,43 (d, 2H, ³*J* = 8,1 Hz, CH-aromat); 7,35 (d, 2H, ³*J* = 8,4 Hz, CH-aromat); 6,75 (dd, 1H, ³*J* = 17,7 und 10,8 Hz, =CH-); 5,81 (d, 1H, ³*J* = 17,7 Hz, =CH_{2,trans}); 5,21 (d, 1H, ³*J* = 10,8 Hz, CH_{2,cis}); 4,17 (q, 2H, ³*J* = 7,2 Hz, OCH₂); 4,11 (q, 2H, ³*J* = 7,2 Hz, OCH₂); 3,89 (d, 1H, ³*J* = 13,5 Hz, NHCH^h); 3,72 (d, 1H, ³*J* = 13,5 Hz, NHCH^t); 3,63 (dd, 1H, ³*J* = 6,0 und 6,9 Hz, CH_{chiral}); 2,72 (dd, 1H, ²*J* = 15,6 Hz, ³*J* = 6,0 Hz, CH₂^h); 2,63 (dd, 1H, ²*J* = 15,6 Hz, ³*J* = 6,9 Hz, CH₂^t); 1,26 (t, 3H, ³*J* = 7,2 Hz, CH₃); 1,21 (t, 3H, ³*J* = 7,2 Hz, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) = 173,6 (COOMe), 170,8 (COOMe), 139,3 (C_{aromat}), 136,6 (=CH-), 136,5 (C_{aromat}), 128,4 (CH_{aromat}), 126,2 (CH_{aromat}), 113,4 (=CH₂), 61,1 (CH₂), 60,7 (CH₂), 57,0 (CH), 51,7 (CH₂-NH), 38,3 (CH₂), 14,2 (CH₃), 14,1 (CH₃).

ESI-MS: [M-H]⁺ = 306, ber.: 306,1700, gef.: 306,1700.

10.7.2 Synthese von Vinylbenzylbernsteinsäure AR06

Darstellung von Triethyl-3-(4-Vinylphenyl)propan-1,2,2-tricarboxylat AR15

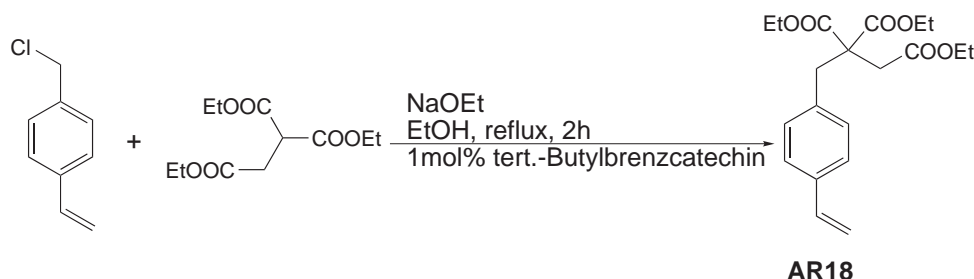


Tabelle 10.22: Ansatzgröße AR15

| | | | |
|------------------------------------|---------|-----------|--------|
| Natrium | 0,5 g | 20,4 mmol | 1,0 eq |
| Ethanol abs. | 12,8 ml | | |
| Triethyl-1,1,2-ethanetricarboxylat | 5,0 g | 20,3 mmol | 1,0 eq |
| 4-Vinylbenzylchlorid | 3,15 g | 20,7 mmol | 1,0 eq |
| 4-tButylbrenzcatechin | 0,01 g | | |

Die Reaktion erfolgte nach einer Patentvorschrift der *Sherwin-Williams Company*. [96] Unter Schutzgasatmosphäre wurde mit 12,8 ml abs. Ethanol und 0,5 g Natrium durch 10 minütiges Erhitzen unter Rückfluss eine Natriumethanolatlösung hergestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde innerhalb von 20 min Triethyl-1,1,2-ethanetricarboxylat zugetropft. Die Lösung wurde erneut für 10 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Innerhalb von 20 min wurde 4-Vinylbenzylchlorid zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde mittels Eisbadkühlung unter 318 K zu halten. Anschließend wurde eine katalyt. Menge 4-*tert.*-Butylbrenzcatechin hinzugefügt und die Mischung 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit Eisessig auf pH 6 gebracht, das Ethanol wurde *in vacuo* entfernt und die Lösung mit 20 ml Wasser versetzt. Es wurde dreimal mit Toluol (je 15 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde vollständig *in vacuo* entfernt. Der viskose, gelbe Rückstand wurde mit Säulenchromatographie (nPentan/EtOAc = 10/1) gereinigt. Es wurden 3,81 g (52%) in Form eines gelben Öls erhalten.

DC: $R_f = 0,30$ (Pentan/Ethylacetat = 10/1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) = 7,21 (d, 2H, $^3J = 8,1$ Hz, CH_{arom}); 6,96 (d, 2H, $^3J = 8,1$ Hz, CH_{arom}); 6,57 (dd, 1H, $^3J = 10,9$ Hz und 17,6 Hz, CH_{olef}); 5,60 (d, 1H, $^3J = 17,6$ Hz, $\text{CH}_{2,\text{olef},\text{trans}}$); 5,11 (d, 1H, $^3J = 11,0$ Hz, $\text{CH}_{2,\text{olef},\text{cis}}$); 4,12 (q, 2H, $^3J = 7,1$ Hz, CH_2); 4,11 (q, 2H, $^3J = 7,1$, CH_2); 4,06 (q, 2H, $^3J = 7,1$ Hz, CH_2); 3,29 (s, 2H, CH_2); 2,76 (s, 2H, CH_2); 1,17 (t, 3H, $^3J = 7,2$ Hz, CH_3); 1,16 (t, 6H, $^3J = 7,2$ Hz, 2 x CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) = 170,3 (COOEt); 169,6 (2x COOEt); 136,3 ($\text{C}_{q,\text{arom}}$); 136,2 (CH_{olef}); 135,2 ($\text{C}_{q,\text{arom}}$); 130,0 (2 CH_{arom}); 126,0 (2 CH_{arom}); 113,4 ($\text{CH}_{2,\text{olef}}$); 61,5 (2x CH_2); 60,4 (CH_2);

56,5 (C_q); 38,1 (CH₂); 36,5 (CH₂); 13,9 (CH₃); 13,7 (2 CH₃).

Darstellung von 3-(4-Vinylphenyl)propan-1,2,2-tricarbonsäure AR16

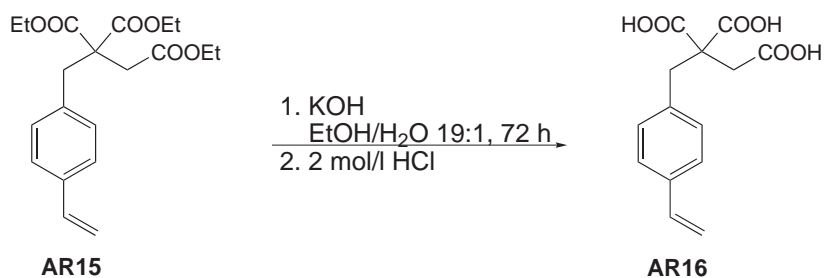


Tabelle 10.23: Ansatzgröße AR16

| | | | |
|--|---------|-----------|---------|
| Triethyl-3-(4-Vinylphenyl)propan-1,2,2-tricarboxylat | 1,1 g | 3,1 mmol | 1,0 eq |
| Kaliumhydroxid | 1,7 g | 31,0 mmol | 10,0 eq |
| Ethanol | 13,2 ml | | |

Die Reaktion erfolgte nach einer abgewandelten Patentvorschrift der *Sherwin-Williams Company*.^[96] Gepudertes Kaliumhydroxid wurde in dest. Ethanol gelöst. Es wurde Triethyl-3-(4-Vinylphenyl)propan-1,2,2-tricarboxylat zu der Lösung hinzugefügt. Es wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC (nPentan/EtOAc = 10:1) verfolgt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht und mit 65 ml Aceton versetzt, wobei Kaliumchlorid ausgefällt wurde. Nach Abfiltrieren des Salzes wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und 0,27 g (31%) in Form eines orange-gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) = 7,29 (d, 2H, ³J = 8,1 Hz, CH_{arom}), 7,02 (d, 2H, ³J = 8,1 Hz, CH_{arom}); 6,61 (dd, 1H, ³J = 10,9 Hz und 17,6 Hz, CH_{olef}); 5,69 (d, 1H, ³J = 17,7 Hz, CH_{2,olef,trans}); 5,17 (d, 1H, ³J = 11,0 Hz, CH_{2,olef,cis}); 3,16 (s, 2H, CH₂); 2,79 (s, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) = 175,5 (COOH); 175,0 (COOH); 137,6 (C_{q,arom}); 137,2 (CH_{olef}); 136,1 (C_{q,arom}); 131,2 (2 CH_{arom}); 127,3 (2 CH_{arom}); 115,2 (CH_{2,olef}); 60,4 (CH₂); 56,5 (C_q); 40,7 (CH₂).

10.7.3 Synthese der Vinylphthalsäure

Darstellung von Bromphthalsäuredimethylester AR17

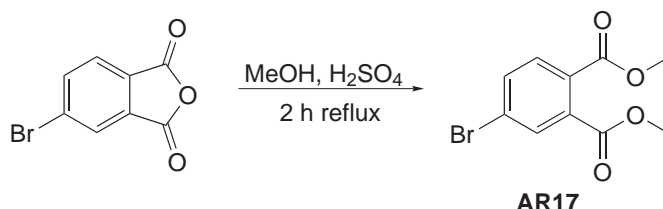


Tabelle 10.24: Ansatzgröße AR17

| | | | |
|-------------------------|-------------|----------|---------|
| Bromphthalsäureanhydrid | 5,0 g | 22 mmol | 1,0 eq |
| Schwefelsäure | 180 μ l | | |
| Methanol | 10 ml | 220 mmol | 10,0 eq |

Das Bromphthalsäureanhydrid wurde in abs. Methanol gelöst und mit konz. Schwefelsäure versetzt. Anschließend wurde die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gelbe Lösung wurde auf Eiswasser gegeben, dabei fiel das Produkt als weißer Feststoff aus. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert und das organ. Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Es wurde weiteres Rohprodukt erhalten, dessen Verunreinigungen säulenchromatographisch entfernt wurden (Laufmittel: Pentan/EtOAc = 10/1). Das Produkt wurde als weißes Pulver in 67% Ausbeute erhalten.

DC R_f = 0,71 (Pen/EtOAc=10/1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,78 (d, 1H, 4J = 1,8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7,61 (dd, 1H, 3J = 8,4 Hz und 4J = 1,8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7,57 (d, 1H, 3J = 8,4 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 3,87 (s, 3H, CH_3), 3,85 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 166,8 (COOMe), 166,6 (COOMe), 133,9 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$), 133,8 ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$), 131,7 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$), 130,41 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$), 130,18 ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$), 125,6 ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$), 52,7 (OCH_3), 52,6 (OCH_3).

Darstellung von Vinylphthalsäuredimethylester AR18

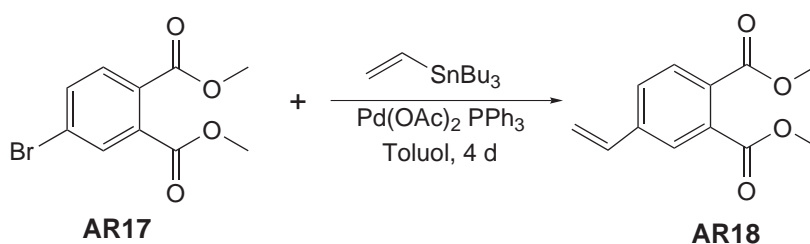


Tabelle 10.25: Ansatzgröße AR18

| | | | |
|----------------------|---------|---------------|---------|
| AR17 | 1,67 g | 6,1 mmol | 1,0 eq |
| Tributylvinylstannan | 1,83 ml | 6,3 mmol | 1,03 eq |
| Palladiumacetat | 0,06 g | 0,3 μ mol | |
| Triphenylphosphin | 0,34 g | 1,3 mmol | |
| Toluol abs. | 11 ml | | |

AR17 wurde in abs. Toluol gelöst und es wurde eine Suspension aus Palladiumacetat und Triphenylphosphin in 4 ml abs. Toluol zugegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wurde Tributylvinylstannan zugegeben und die gelbe Lösung für 5 d im geschlossenen Druckreaktionsgefäß bei 353 K gerührt. Die Lösung wurde mit 1 mol/l wässriger Natriumfluoridlösung gewaschen und die wässrige Lösung zweimal mit Ethylacetat reextrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel: Pentan/EtOAc=10/1) aufgereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl in 63% Ausbeute (900 mg).

DC R_f = 0,27 (Pen/EtOAc=10/1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,72 (d, 1H, 3J = 8,1 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7,68 (d, 1H, 4J = 1,8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7,52 (dd, 1H, 3J = 8,4 Hz und 4J = 1,8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 6,67 (dd, 1H, 3J = 17,4 und 10,8 Hz, =CH), 5,85 (d, 1H, 3J = 17,4 Hz, = $\text{CH}_{2\text{trans}}$), 5,49 (d, 1H, 3J = 10,8 Hz, = $\text{CH}_{2\text{cis}}$), 3,87 (s, 3H, CH_3), 3,85 (s, 3H, CH_3).

EI-MS: m/z = 220 (M^+), 189 ($\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CH}_3$).

Darstellung von Vinylphthalsäure AR04

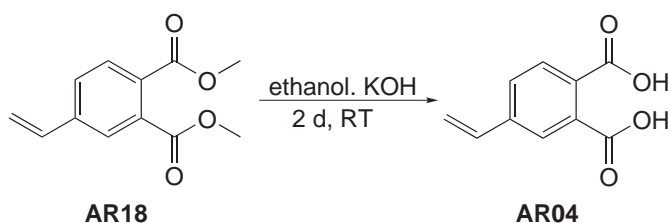


Tabelle 10.26: Ansatzgröße AR04

| | | | |
|------------|--------|-----------|--------|
| AR18 | 0,35 g | 1,58 mmol | 1,0 eq |
| gepud. KOH | 0,58 g | 10,3 mmol | 6,5 eq |
| Ethanol | 4,4 ml | | |

Zu einer ethanolischen Kaliumhydroxidlösung wurde Vinylphthalsäuredimethylester zugegeben und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und in Wasser gelöst wurde. Anschließend wurde die Lösung auf einen pH-Wert von 1 gebracht und das entstandene Kaliumchlorid durch Zugabe von Aceton ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 86% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 300 MHz): δ = 7,76 (d, 1H, 4J = 1,8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7,75 (d, 1H, 3J = 8,1 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7,61 (dd, 1H, 3J = 8,4 Hz und 4J = 1,8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 6,77 (dd, 1H, 3J = 17,4 und 11,1 Hz, =CH), 5,92 (d, 1H, 3J = 17,4 Hz, = CH_{trans}), 5,35 (d, 1H, 3J = 11,1 Hz, = CH_{cis}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75 MHz): δ = 170,8 (COOH), 170,1 (COOH), 142,0 ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$), 136,9 (=C-), 135,7 ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$), 132,9 ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$), 131,2 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$), 129,7 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$), 127,8 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$), 118,39 (=CH₂).

FTIR-ESI-MS: [M^-]: m/z = 191,0350.

10.7.4 Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure

Darstellung von Bromphenylbernsteinsäure AR19

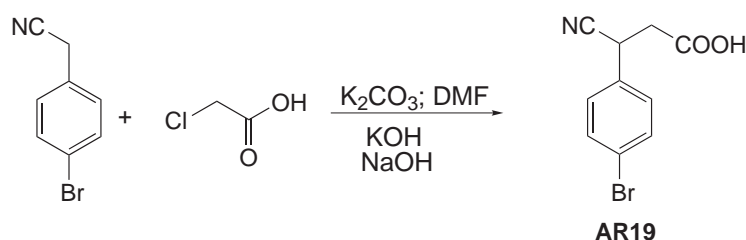


Tabelle 10.27: Ansatzgröße AR19

| | | | |
|-------------------|-------|----------|--------|
| Kaliumcarbonat | 8,0 g | 60 mmol | 1,2 eq |
| Chloressigsäure | 4,7 g | 50 mmol | 1,0 eq |
| Kaliumhydroxid | 5,8 g | 100 mmol | 2,0 eq |
| Phenylacetonitril | 5,9 g | 50 mmol | 1,0 eq |
| Natriumhydroxid | 3,0 g | 75 mmol | 1,5 eq |

Die Synthese von Bromphenylbernsteinsäure erfolgte nach einer Literaturvorschrift von *M. Makosza*.^[103] Unter Schutzgasatmosphäre wurde eine Suspension von wasserfreiem Kaliumcarbonat, 20 ml abs. Dimethylformamid und Chloressigsäure bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Minuten wurde ca. die Hälfte des Lösungsmittels *in vacuo* entfernt. Die Suspension wurde erneut mit 30 ml abs. Dimethylformamid versetzt und Phenylacetonitril zugegeben. Anschließend gab man portionsweise Kaliumhydroxid zu, wobei die Reaktionstemperatur max. 298 K betrug. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und zu dem grünen Rückstand ca. 20 ml dest. Wasser zugegeben. Die Lösung wurde dreimal mit *n*-Hexan gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 20% Natriumhydroxidlösung (15 ml) versetzt und die Lösung für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert und der entstandenen Feststoff abfiltriert. Das Produkt **AR19** wurde in 20% Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -Aceton) δ = 7,20 (d, 2 H, 3J = 6,3 Hz, H_{ar}), 7,35 (d, 2 H, 3J = 8,4 Hz, H_{ar}), 4,01 (dd, 1 H, 3J = 5,7 und 9,3 Hz, =CH), 3,12 (dd, 1 H, 3J = 9,3 Hz, 2J = 16,8 Hz, CH₂), 2,60 (dd, 1

H, $^3J = 5,4$ Hz $^2J = 16,8$, CH₂).

ESI-MS[M⁻] = 272.

Darstellung von Vinylphenylmethylacetat AR22

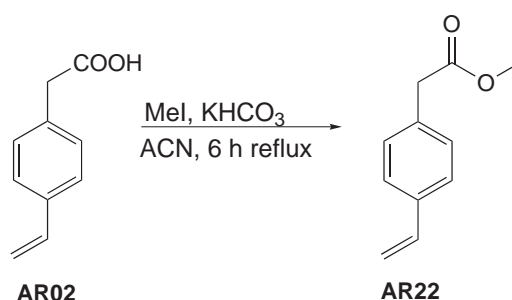


Tabelle 10.28: Ansatzgröße AR22

| | | | |
|------------------------|---------|----------|--------|
| Vinylphenyllessigsäure | 14,58 g | 90 mmol | 1,0 eq |
| Methyliodid | 14,05 g | 99 mmol | 1,1 eq |
| Kaliumhydrogencarbonat | 18,02 g | 180 mmol | 2,0 eq |
| Hydrochinon | 0,2 g | | |

Die Synthese erfolgte nach Abwandlung einer Vorschrift von *S. Wright*.^[94] Unter Schutzgasatmosphäre wurde Vinylphenyllessigsäure in 250 ml abs. Acetonitril vorgelegt und mit Kaliumhydrogencarbonat und Hydrochinon versetzt. Anschließend wurde mit Methyliodid versetzt die Lösung für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit 50 ml Wasser und einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (LM: Pentan/EtOAc = 10/1). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 77% erhalten.

DC (Laufmittel(Pentan/EtOAc=10/1) $R_f = 0,46$

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 7,27 (d, 2H, $^3J = 8,1$ Hz, CH_{aromat}); 7,14 (d, 2H, $^3J = 8,1$ Hz, CH_{aromat}); 6,60 (dd, 1H, $^3J = 10,8$ und 17,4 Hz, =CH); 5,63 (d, 1H, $^3J = 17,4$ Hz, =CH_{trans}); 5,14 (d, 1H, $^3J = 10,8$ Hz, =CH_{cis}); 3,58 (s, 3H, CH₃); 3,52 (s, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 171,5 (COOMe); 136,4 (C_{aromat,quart}); 136,3 (=CH); 133,4 (C_{aromat,quart}); 129,3 (CH_{aromat}); 127,0 (CH_{aromat}); 113,7 (=CH₂); 51,9 (CH₂); 40,76 (CH₃).

FT-IR-ATR: ν = 3087, 3004, 2951, 1734, 1629, 1512, 1434, 1295, 1192, 844 cm⁻¹.

Darstellung von Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester AR23

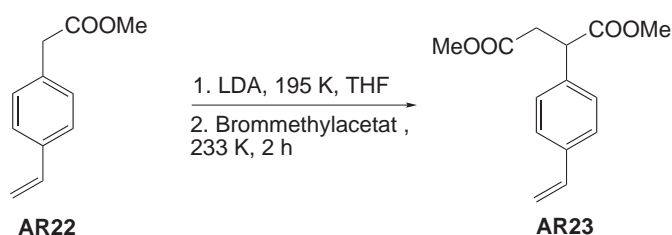


Tabelle 10.29: Ansatzgröße AR23

| | | | |
|---------------------------------|---------|------------|--------|
| Vinylphenylmethylacetat | 5,0 g | 28,4 mmol | 1,0 eq |
| <i>n</i> -BuLi (2,5 M in Hexan) | 12,5 ml | 31,25 mmol | 1,1 eq |
| Diisopropylamin | 4,8 ml | 34,09 mmol | 1,2 eq |
| Bromomethylacetat | 5,2 ml | 56,8 mmol | 2,0eq |

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 60 ml abs. Tetrahydrofuran auf 243 K gekühlt und langsam mit trockenem Diisopropylamin versetzt. Anschließend wurde auf 195 K gekühlt und langsam *n*-BuLi (2,5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 15 Minuten rühren wurde **AR13** zugetropft und die Lösung innerhalb von 20 Minuten auf 243 K erwärmt. Daraufhin wurde mit Bromomethylacetat versetzt und 2 h bei 243 K gerührt. Nach Erwärmen der Lösung über Nacht wurde die Lösung dreimal mit ges. Ammoniumchloridlösung (je 50 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (LM = Pentan/EtOAc = 10/1). Das Produkt wurde als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 76% erhalten.

DC(Pentan/EtOAc=5/1) $R_f = 0,34$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,29$ (d, 2 H, $^3J = 8,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), $7,15$ (d, 2 H, $^3J = 8,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromat}}$); $6,60$ (dd, 1 H, $^3J = 10,8$ und $17,4$ Hz, $=\text{CH}-$); $5,65$ (d, 1 H, $^3J = 17,4$ Hz, $=\text{CH}_{2,\text{trans}}$); $5,17$ (d, 1 H, $^3J = 10,8$ Hz, $=\text{CH}_{2,\text{cis}}$); $4,01$ (dd, 1 H, $^3J = 5,4$ und $9,9$ Hz, $\text{CH}_{\text{chiral}}$); $3,59$ (s, 6 H, OCH_3); $3,12$ (dd, 1H, $^3J = 9,9$ Hz, $^2J = 16,8$ Hz, CH_2^h); $2,60$ (dd, 1H, $^3J = 5,4$ Hz, $^2J = 17,1$ Hz, CH_2^t).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 173,2$ (COOMe); $171,8$ (COOMe); $137,1$ ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$); $137,0$ ($=\text{CH}-$); $136,1$ ($\text{C}_{\text{aromat,quart}}$); $127,9$ (2x $\text{CH}_{\text{aromat}}$); $126,6$ ($\text{CH}_{\text{aromat}}$); $114,1$ ($=\text{CH}_2$); $52,3$ (OCH_3); $51,9$ (OCH_3); $46,8$ ($\text{CH}_{\text{chiral}}$); $37,5$ (CH_2).

FT-IR-ATR: $\nu = 3050\text{--}3020, 2953, 1730, 1630, 1511, 1436, 1191, 1156, 839 \text{ cm}^{-1}$.

EI-MS: $m/z = 248$ [M], 216, 188, 147, 130.

ESI-MS: $m/z = 249$ [M+H] $^+$, gef.: 249,1123, ber.: 249,1121.

Darstellung von Vinylphenylbernsteinsäure AR04

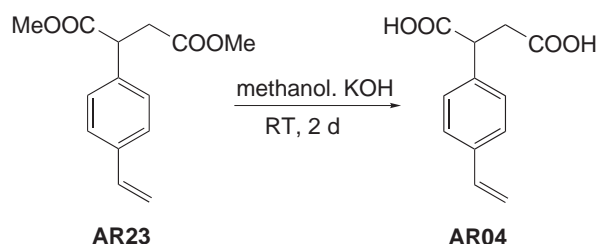


Tabelle 10.30: Ansatzgröße von AR04

| | | | |
|--|--------|------------|--------|
| Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester | 5,76 g | 23,2 mmol | 1,0 eq |
| Kaliumhydroxid | 8,47 g | 150,9 mmol | 6,5 eq |

Es wurden 65 ml Methanol vorgelegt und Kaliumhydroxid zugegeben und anschließend mit Vinylphenylbernsteinsäuredimethylester versetzt und die rote Lösung bei Raumtemperatur für drei Tage gerührt. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde *in vacuo* entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 gebracht. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, in Aceton gelöst und anschließend das Lösungsmittel erneut *in vacuo* entfernt. Beide Feststoffe ergaben das gewünschte gelb-weiße Produkt in einer Ausbeute von 85%.

¹H-NMR (D₂O, 300 MHz) δ = 7,40 (d, 2 H, 3J = 8,4 Hz, CH_{aromat}); 7,30 (d, 2 H, 3J = 8,4 Hz, CH_{aromat}); 6,70 (dd, 1 H, 3J = 11,1 und 17,1 Hz, =CH-); 5,76 (d, 1 H, 3J = 17,7 Hz, =CH_{2,trans}); 5,20 (d, 1 H, 3J = 11,1 Hz, =CH_{2,cis}); 3,99 (dd, 1 H, 3J = 5,4 und 9,9 Hz; CH_{chiral}); 3,07 (dd, 1 H, 3J = 9,9 Hz, 2J = 17,1 Hz, CH₂^h); 2,59 (dd, 1 H, 3J = 5,4 Hz, 2J = 17,1 Hz, CH₂^t).

¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz) δ = 175,92 (COOH); 174,58 (COOH); 139,99 (C_{aromat,quart}); 138,40 (-CH=); 138,03 (C_{quart,aromat}); 129,76 (CH_{aromat}); 128,11 (CH_{aromat}); 112,25 (=CH₂); 48,48 (CH_{chiral}); 38,92 (CH₂).

FT-IR-ATR des Kaliumsalzes: ν = 3083, 2911, 2820, 1665, 1565, 1402, 995, 933, 834 cm⁻¹.

ESI-MS: m/z = 219 [M-H]⁻, gef.: 219,0662, ber.: 219,0663.

10.8 Synthese von Vinylbenzylphosphonsäure AR05

10.8.1 Darstellung von Vinylbenzylphosphonat AR25

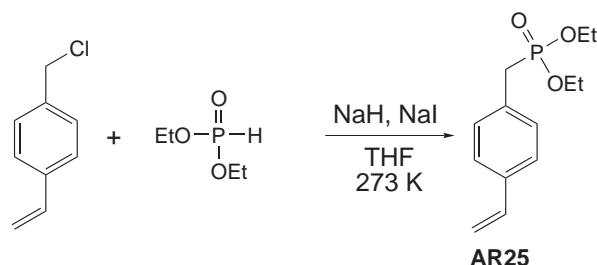


Tabelle 10.31: Ansatzgröße von **AR25**

| | | | |
|---------------------------|---------|-----------|--------|
| Natriumhydrid (60% in PE) | 1,05 g | 26,1 mmol | 1,0 eq |
| Diethylphosphit | 4,05 ml | 31,7 mmol | 1,2 eq |
| Vinylbenzylchlorid | 3,67 ml | 26,1 mmol | 1,0 eq |
| Natriumiodid | 0,39 g | 2,61 mmol | 0,1 eq |
| THF abs. | 55 ml | | |

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von *D. Massiot*.^[105] Unter Schutzgastatmosphäre wurde Natriumhydrid (60% in Petrolether) bei 273 K zu abs. THF (27,5 ml) gegeben. Anschließend wurde Diethylphosphit tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und bei 273 K zu einer Lösung aus Vinylbenzylchlorid und Natriumiodid in 25 ml abs. THF gegeben. Anschließend wurde die Lösung über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde mit 25 ml Ethylacetat versetzt und der ausgefallene Feststoff über Kieselgur abfiltriert. Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (Pentan/EtOAc=5/1 auf EtOAc 100%). Es wurde ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 85% erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = 7,25 (m, 4H, CH_{aromat}), 6,63 (m, 1H, =CH), 5,67 (m, 1H, =CH_{trans}), 5,17 (m, 1H, =CH_{cis}), 3,96 (q, 4H, ³J = 6,9 Hz, OCH₂), 3,10 (m, 2H, CH₂), 1,20 (t, 6H, ³J = 6,9 Hz, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = 136,7 (s, 1C, =CH), 136,5 (s, 1C, C-aromat), 131,5 (d, ²J = 9,4 Hz, 1C, C_{aromat}), 130,2 (d, ³J = 6,7 Hz, 2C, CH_{aromat}), 126,6 (d, ⁴J = 3 Hz, 2C, CH_{aromat}), 113,9 (s, =CH₂), 62,4 (d, ²J = 6,8 Hz, 2C, OCH₂), 33,8 (d, ¹J = 137,1 Hz, 1C, CH₂P), 16,7 (d, ³J = 5,8 Hz, CH₃, 2C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121,5 MHz) δ = 25,3.

FT-IR-ATR: ν = 2981, 2907, 1629, 1512, 1407, 1246, 1050, 1022, 958, 855 cm⁻¹.

ESI-MS: m/z = 277 [M+Na]⁺, gef.: 277,0964, ber.: 277,0964.

10.8.2 Darstellung von Vinylbenzylphosphonsäure AR05

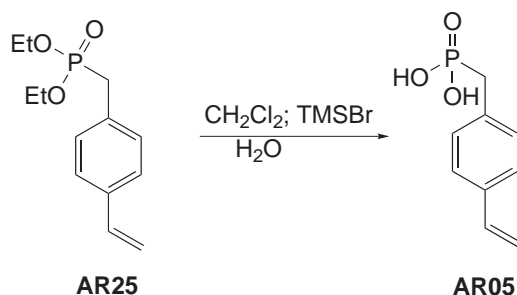


Tabelle 10.32: Ansatzgröße von AR05

| | | | |
|----------------------|--------|----------|--------|
| AR25 | 0,2 g | 0,8 mmol | 1,0 eq |
| Trimethylsilylbromid | 0,3 ml | 2,4 mmol | 4,0 eq |

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift von *D. Massiot*.^[105] Unter Schutzgasatmosphäre wurde *p*-Vinylbenzylphosphonat in abs. Dichlormethan gelöst und mit Trimethylsilylbromid versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel und überschüssige Trimethylsilylbromid zunächst mit einem Argonstrom und anschließend *in vacuo* entfernt. Unter Eiskühlung wurde Wasser zugegeben und das Produkt fiel als weißer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Man erhielt das Produkt in Form eines weißen Feststoffes mit einer Ausbeute von 91% an *p*-Vinylbenzylphosphonat.

¹H-NMR (**d₆-Aceton, 300 MHz**) δ = 7,35 (d, 2H, ³*J* = 8,1 Hz, CH_{aromat}) 7,26 (dd, 2H, ³*J* = 8,4 Hz, ⁴*J* = 2,4 Hz, CH_{aromat}), 6,70 (dd, 1H, ³*J* = 10,8 und 17,7 Hz, -CH=), 5,73 (d, 1H, ³*J* = 17,7 Hz, CH_{trans}), 5,16 (d, 1H, ³*J* = 10,8 Hz, =CH_{cis}), 3,0 (d, 2H, ²*J* = 22,2 Hz, CH₂),.

¹³C-NMR (**d₆-Aceton, 75 MHz**) δ = 37,6 (s, CH₂), 113,5 (s, =CH₂), 126,8 (d, 2C, ⁴*J* = 3 Hz, CH_{aromat}), 131,0 (d, 2C, ³*J* = 6,4 Hz, CH_{aromat}), 136,2 (s, 1C, C-aromat), 136,5 (s, 1C, C_{aromat}), 137,7 (s, 1C, =CH-).

³¹P-NMR (**d₆-Aceton, 121,5 MHz**) δ = 23,6.

FT-IR-ATR: ν = 2750, 2305, 1629, 1510, 1406, 1263, 1225, 1098, 998, 846 cm⁻¹.

ESI-MS: *m/z* = 198 [M-H]⁻, gef.: 197,0376, ber.: 197,0373.

10.9 Ionenchromatographie

Das verwendete Equipment zur Durchführung der ionenchromatographischen Analysen ist in Tabelle 10.33 aufgeführt.

Tabelle 10.33: Verwendetes Chromatographie-Equipment.

| Gerät | Typ/Spezifikation | Firma |
|--------------------|--------------------------|---------|
| Thermostat | 782 IC Column Thermostat | Metrohm |
| Detektormodel | 819 IC Detector | Metrohm |
| Interface | 762 IC Interface | Metrohm |
| Ionenchromatograph | 761 Compact IC | Metrohm |
| Probensampler | 766 IC Sample Processor | Metrohm |
| Suppressor | CMMS 300 | Dionex |

Kationenstandards

Es wurden Stammlösungen für Alkali- und Erdalkalimetallionen aus der jeweiligen Nitratform des verwendeten Salzes (vgl. Tabelle 10.34) mit einer Kationenkonzentration von 1000 mg/l in 2 mmol/l HNO_3 dargestellt. Die Verdünnungen zu Kationenkonzentrationen von 1 oder 10 mg/l wurden mit Reinstwasser in PE-Gefäßen gravimetrisch durchgeführt.

Tabelle 10.34: Verwendete Salze zur Darstellung der Kationenstandards.

| Bezeichnung | Summenformel/Abkürzung | Qualität | Bezugsquelle |
|----------------------------|---|----------|------------------|
| Lithiumnitrat | LiNO_3 | p.a. | Univ. Marburg CL |
| Natriumnitrat | NaNO_3 | p.a. | Univ. Marburg CL |
| Ammoniumnitrat | NH_4NO_3 | p.a. | Riedel de Häen |
| Kaliumnitrat | KNO_3 | p.a. | Riedel de Häen |
| Magnesiumnitrat-Hexahydrat | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | p.a. | Riedel de Häen |
| Calciumnitrat-Tetrahydrat | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | p.a. | Riedel de Häen |
| Rubidiumcarbonat | Rb_2CO_3 | p.a. | Aldrich |
| Cäsiumcarbonat | Cs_2CO_3 | p.a. | Fluka |

11 Zusammenfassung und Ausblick

Kationenaustauscher werden heutzutage sowohl zur Analytik von Metallionen und Aminen als auch in der Biochemie zur Aufreinigung von Proteinen verwendet. Hauptanwendung der Kationenchromatographie ist die simultane Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallionen neben Ammoniumionen.

Zur Lösung dieser Fragestellungen wurden in den letzten Jahren neben dem Einsatz der Gradientenelution in der Zweisäulentechnik hauptsächlich eine Vielzahl neuer stationärer Phasen entwickelt. Diese verfügen trotz unterschiedlicher Funktionalisierungsverfahren und Trenneigenschaften alle über eine schwach saure Austauscherfunktion. Ausnahme bilden stationäre Phasen zur Analyse von Übergangsmetallionen. Herstellerangaben über die genaue Austauscherstruktur und deren Anbindung an das Trägermaterial sind meist nicht verfügbar. Die publizierten Syntheseverfahren schwach saurer Kationenaustauscher sind auf die Verwendung der Monomere Maleinsäure, welches zumeist als Copolymer mit Butadien oder Styrol an einen Polymerträger kovalent gebunden wird, und Itaconsäure beschränkt.

Bisher wurden unterschiedliche Selektivitäten neuer stationärer Phasen im Gegensatz zur Anionenchromatographie durch die Variation des Austauschertyps unter Verwendung von Phosphon- und Sulfonsäuregruppen erzielt. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Austauscherstruktur auf die erhaltene Selektivität bei identischem Funktionalisierungsverfahren sind für reine Kationenaustauscher in der Literatur nicht bekannt.

Ziel dieser Arbeit war die Optimierung eines Syntheseverfahrens zur Darstellung eines literaturbekannten Kationenaustauschers. Darauf aufbauend sollten neue Syntheseverfahren für stationäre Phasen entwickelt werden, die eine einfache Variation der funktionellen Gruppen ermöglichen. Weiterhin bestand die Aufgabe diese Materialien mittels Ionenchromatographie zu charakterisieren, um den Einfluss der selektivitätsbestimmenden Faktoren, wie Austauschertyp und -struktur, untersuchen zu können.

Ausgangspunkt dieser Arbeit stellten Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung polymerbeschichteter Kationenaustauscher dar. Im Vordergrund stand dabei die Synthese des Copolymers Polybutadienmaleinsäureanhydrid und dessen Einfluss auf die erhaltenen Trennleistungen des resultierenden Kationenaustauschers. Publiizierte Synthesevorschriften zur Darstellung von Dien-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren lieferten dabei quervernetzte und somit unlösliche Polymere, die für einen Coatingprozess von Silicagel nicht geeignet waren. Weiterhin war eine reproduzierbare Synthese des Copolymers mit Hilfe diesen Vorschriften nicht möglich, so dass Copolymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht, großer Polydispersität und unterschiedlichen Copolymerabfolgen erhalten wurden. Diese bedingten eine Anpassung des Belegungsschrittes aufgrund von Löslichkeits-

problemen und führten zu Kationenaustauschern mit stark schwankenden Trennleistungen. Aufgrund dieses Sachverhaltes war es notwendig, eine Optimierung derjenigen Syntheseparameter durchzuführen, die einen Einfluss auf die genannten Eigenschaften haben sollten.

Aufbauend auf den Ergebnissen meiner Diplomarbeit wurden zum einen Variationen der Eduktkonzentrationen durchgeführt. Damit konnte ein Einbau von Polybutadienketteneinheiten in das Copolymer vermieden werden. Zum anderen wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Molekulargewicht untersucht. Durch Erhöhung der Temperatur wurde die Halbwertszeit des eingesetzten Radikalstarters gesenkt. Aufgrund des antiproportionalen Zusammenhangs zwischen gebildeten Initiatorradikalen und dem Molekulargewicht des Copolymers können nun gezielt Copolymere mit definiertem Molekulargewicht synthetisiert werden. Die resultierenden Kationenaustauscher konnten erfolgreich zur simultanen Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallkationen neben Ammoniumkationen eingesetzt werden. Auffällig dabei war die niedrige Eluentkonzentration aufgrund der geringen Gesamtkapazität. Durch das gewählte Herstellungsverfahren wird, ähnlich einem agglomerierten Kationenaustauscher, eine sehr hohe Austauscherdichte an der Oberfläche der Trägerpartikel und somit eine hohe lokale Kapazität erreicht, welche effiziente Trennungen der Analytkationen ermöglicht. Weiterhin wurde der zugrunde liegende Retentionsmechanismus der dargestellten Ionenaustauscher unter Anwendung des Retentionsmodells von *Haddad* bei Verwendung eines nicht komplexierenden Eluenten (Salpetersäure) untersucht, vermutet wurde eine Komplexbildung zwischen Analytkationen und stationärer Phase. Im Gegensatz zu dem von *G. Schwedt* postulierten Mechanismus wurde von einer Siebenring-Chelatbildung zwischen den einwertigen Kationen und den Carbonsäuregruppen ausgegangen.[22] Dies sollte zu einer stärkeren Retention der Alkalimetallkationen führen und damit eine Verkleinerung des Selektivitätsunterschiedes verursachen. Die Anwendung des Retentionsmodells ergab jedoch, dass die postulierte Siebenring-Chelatbildung zwischen Analytkationen und stationärer Phase bei dem gewählten sauren pH-Wert nicht stattfand. Sekundäre Wechselwirkungen konnten aufgrund der bestimmten effektiven Ladungen ausgeschlossen werden. Der Retentionsmechanismus wurde allein durch Ionenaustausch bestimmt.

Potentiometrische Bestimmungen des pK_s -Wertes lieferten für das erste Proton der Dicarbonsäure eine hohe Säurestärke (pK_s -Wert = 3,0). Somit konnte die Theorie der Komplexbildung widerlegt und die Theorie der Protonenaffinität von *L. M. Nair* für die betrachtete stationäre Phase bestätigt werden.[23] Der Einfluss der Austauscherstruktur, z.B. die Anzahl der Carbonsäuregruppen, wurde an anderen Kationenaustauschermaterialien untersucht.

Aufbauend auf den bis dahin gewonnenen Erkenntnissen wurden anschließend neue Syntheseverfahren zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher entwickelt. Als Funktionalisierungsverfahren wurde die Graftpolymerisation gewählt, welche den Vorteil der kovalenten Anbindung der funktionellen Gruppe an das Trägermaterial bot. Es wurden Monomere, die über eine Vinylgruppe und die gewünschte Austauschergruppe verfügen, zur Funktionalisierung eingesetzt. Dies vergrößerte die Auswahl an möglichen Austauscherstrukturen und ermöglichte eine Untersuchung der Abhängigkeit der Selektivität von der Austauschergruppe. Dabei war unter anderem der Vergleich von Austauschermaterialien mit unterschiedlicher Carbonsäureanzahl und unterschiedlicher Spacerlänge

von Interesse.

Als Monomere wurden Carbonsäuren mit unterschiedlichen Spacern ausgewählt. Zunächst wurde versucht, durch Einsatz kommerziell erhältlicher Vinylcarbonsäuren schwach saure Kationenaustauscher herzustellen. Als Monomere wurden Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und Acrylsäure ausgewählt. Die Pfropfpolymerisationen zeigten jedoch, dass mit der Verwendung von Vinylmonomeren keine effiziente Anbindung der funktionellen Gruppen an das Trägermaterial gewährleistet werden konnte. Da die eingesetzten Dicarbonsäuren unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht homopolymerisieren konnten, wurden nur einzelne Monomere an das Trägermaterial gebunden. Es war von keiner Voranordnung der Monomere in der Reaktionslösung auszugehen. Die resultierende geringe Austauscherkapazität führte zu stationären Phasen, die keine ausreichende Auflösung der einzelnen Analytionen innerhalb einer Analytgruppe garantierten, obwohl die Gesamtkapazität im Vergleich zu den polymerbeschichteten Kationenaustauschern höhere Werte lieferte. Dadurch zeigte sich, dass bei Änderung der Trägerfunktionalisierung und identischer funktioneller Gruppe (Maleinsäure) für oberflächenfunktionalisierte Kationenaustauscher eine deutlich höhere Austauscherkapazität benötigt wurde, um vergleichbare Trennleistungen zu erzielen. Untersuchungen des Retentionsmechanismus mit Hilfe des Retentionsmodells von *Haddad* zeigten ein ähnliches Verhalten der Kationen auf Austauschermaterialien mit Mono- und Dicarbonsäurefunktionalität.[37] Die effektiven Ladungen der Alkalimetallionen nahmen Werte von +1 (+/-0,03) an. Die effektiven Ladungen der Erdalkalimetallionen erbrachten insgesamt geringere Werte als die theoretisch angenommenen. Dies lag in der geringen Funktionalisierungsdichte der stationären Phase begründet.

Um eine verbesserte Funktionalisierung durch die Graftpolymerisation zu gewährleisten, wurde die EVO-Methode, welche zur Synthese stark basischer Anionenaustauscher von *M. Raskop* entwickelt wurde, eingesetzt.[25] Diese Methode verwendet Styrolderivate zur Einführung der funktionellen Gruppe. Prinzipiell ist im Vergleich zu Vinylmonomeren eine bessere Anbindung von Styrol-Monomeren an das Copolymer gewährleistet. Weiterhin wird durch eine Voranordnung des tensidartigen Monomers während des Graftprozesses zwischen der hydrophilen Reaktionslösung und dem hydrophoben Trägermaterial eine Oberflächenfunktionalisierung des Trägers ermöglicht. Für die Darstellung der gewünschten Kationenaustauscher wurden Styrolderivate benötigt, die über Carbon- oder Phosphonsäurefunktionalitäten verfügen. Des Weiteren bestand die Anforderung, ein PBDMA-Analogon, also eine Dicarbonsäure mit C2-Spacer, die über eine Styrolfunktionalität verfügt, einzusetzen.

Die Auswahl der zu synthetisierenden Styrolderivate wurde jedoch nicht auf die Dicarbonsäure begrenzt, damit zusätzlich ein Vergleich unterschiedlicher Austauscherstrukturen und -typen durchgeführt werden konnte. Es wurden Monocarbonsäuren mit benzyli-scher und phenyli-scher Position der Austauschergruppe, Vinylbenzoesäure und Vinylphenylelessigsäure, sowie ein Phosphon- und ein Aminosäurederivat nach Literaturvorschriften synthetisiert. Für die ausgewählten Dicarbonsäuren mit C2-Spacer, die Vinylphenylbernsteinsäure und die Vinylphthalsäure, mussten neue Synthesewege entwickelt werden. Die Darstellung der Vinylphthalsäure gelang in drei Stufen, wobei ausgehend von Bromphthalsäureanhydrid und anschließender Veresterung die Doppelbindung über eine Palladium-

katalysierte Kreuzkupplung eingeführt wurde. Die Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure gelang ausgehend vom Vinylbenzylchlorid durch schrittweise Einführung der Carbonsäurefunktionalität in fünf Stufen.

Nach erfolgreicher Entwicklung der Ionomersynthesen war die Charakterisierung einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften dieser Verbindungen, die Einfluss auf die Austauschereigenschaften ausübten, von Interesse. Eine wichtige Kenngröße war die Acidität der Austauscherguppen, da die Kapazität der Austauscher vom Dissoziationsgrad der funktionellen Gruppe abhängig ist. Durch potentiometrische Titration wurden die pK_s -Werte aller verwendeten Styrolderivate und des PBDMA bestimmt. Die Monocarbonsäuren wiesen dabei eine nahezu identische Säurestärke auf. Die Dicarbonsäuren verfügten durch Einführung der zweiten Säuregruppe über eine höhere Acidität des ersten Säureprotons, wobei die Vinylphthalsäure durch die rigide Z-Konformation ähnlich der Maleinsäure die höchste Acidität der Carbonsäuren besaß. Da die Säurestärke den Dissoziationsgrad der funktionellen Gruppe bestimmt, wurden mit den acideren Austauscherfunktionen auch die besseren Trennungen von Analytationen gleicher Ladung erhalten.

Des Weiteren wurde die Homopolymerisationstendenz aller eingesetzten Carbonsäurederivate und der Vinylbenzylphosphonsäure für verschiedene Reaktionstemperaturen mittels HPLC-Untersuchungen ermittelt, da während der EVO-Methode neben dem Graftschritt auch eine Homopolymerisation der Ionomere auftrat. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und der daraus resultierenden Halbwertszeiten ergaben für die phenylischen Säuren die größte Tendenz zur Homopolymerisation aufgrund der geringen Radikalstabilisierung. Dabei ist zu beachten, dass in der EVO-Methode im Vergleich zu gängigen Graftpolymerisationen stöchiometrische Mengen an Radikalstarter und Ionomer eingesetzt wurden, und damit ein stationärer Zustand an verfügbaren Radikalen erreicht wurde. Ionomere mit benzyli-scher Funktionalität wiesen durch die zusätzliche Stabilisierung einer oder mehrerer Alkylgruppen eine geringe Reaktivität auf und ergaben beim Einsatz in der EVO-Methode die Kationenaustauscher mit der höchsten Kapazität. Trat bevorzugt eine Homopolymerisation des Monomers während der Pfropfpolymerisation auf, wurden Ionenaustauschermaterialien mit einem sehr hohen Staudruck erhalten. Durch die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten konnte die Reaktionstemperatur angepasst werden, um eine bevorzugte Homopolymerisation zu verhindern.

Die Übertragung der EVO-Methode auf das Kationenaustauschersystem erfolgte mit dem Ionomer Vinylbenzoesäure. Verschiedene Syntheseparameter wie Radikalstarter und pH-Wert wurden optimiert. Kriterium für eine optimale Syntheseführung war die erhaltene Austauscherkapazität, welche durch dynamische Verdrängungsverfahren bestimmt wurde. Es zeigte sich, dass mit dem Radikalstarter Kaliumperoxodisulfat in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethanol (4:1) und bei einem Synthese-pH-Wert von 2 die höchsten Kapazitäten erreicht wurden. Durch Einsatz eines ungeladenen Monomers wurde die Anlagerung an der hydrophoben Partikeloberfläche verbessert.

Zur Synthese ausreichend kapazitiver Kationenaustauschermaterialien wurden anschließend die vier Ionomere Vinylbenzoesäure, Vinylphenylessigsäure, Vinylphenylbernsteinsäure und Vinylphthalsäure in der EVO-Methode eingesetzt. Durch Erhöhung von Radikalstarter- und Monomerkonzentration konnte eine Kapazitätssteigerung aller Austauschermaterialien erreicht werden, die sich linear

zur eingesetzten Monomerkonzentration verhielt. Dabei wurden Austauscherkapazitäten erzielt, die mit Hilfe desselben Kapazitätsbestimmungsverfahrens vergleichbare Werte zu kommerziellen Kationenaustauschern annahmen. Die Veränderung des Ionomerspacers von Vinyl- zur Styrolfunktionalität führte also zu einer Verbesserung des Funktionalisierungsverfahrens.

Ionenchromatographische Untersuchungen aller dargestellten Materialien bezüglich der Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen beim Einsatz einer verdünnten Mineralsäure als Eluent, erbrachten folgende Erkenntnisse über den Einfluss der einzelnen Austauscherstrukturen:

Die Vinylphenylessigsäure, als benzyliche Monocarbonsäure, zeigte eine Gruppentrennung der Alkalimetallionen bei gleichzeitiger Elution der Erdalkalimetallionen. Eine ausreichende Auflösung bei alleiniger Trennung gleichgeladener Analytationen war prinzipiell möglich, jedoch konnte das Problem des Selektivitätsunterschiedes zwischen ein- und zweiwertigen Kationen mit diesem Austauscher nicht gelöst werden. Trotzdem konnten mit diesem Ionomer sehr hohe Kapazitäten erhalten werden. Somit ist eine ausreichende Kapazität des Austauschermaterials nicht alleine für die erfolgreiche Trennung der genannten Analytationen verantwortlich, wie es beim Einsatz der Vinylcarbonsäuren vermutet wurde.

Im Vergleich dazu zeigte die Vinylbenzoesäure als phenylische Monocarbonsäure deutlich bessere Selektivitäten für das betrachtete Trennsystem. Trotz sehr ähnlicher Aciditäten der Säuregruppen konnte für die Benzoesäure-Funktionalität eine Trennung der großen Alkalimetallionen neben den Erdalkalimetallionen in angemessenen Analysenzeiten erreicht werden. Somit zeigte sich, dass Selektivitätsänderungen bei der Trennung von ein- und zweiwertigen Kationen nicht alleine durch Acidität und Austauscherkapazität bestimmt wurden. Die gewählte Spacerlänge und die daraus resultierende Reaktivität führte zu einer anderen Austauscherdichte bei gleicher Gesamtkapazität und resultierte in einer besseren Trennung.

Untersuchungen der Dicarbonsäuren zeigten ein ähnliches Verhalten. Die benzylichen Austauscher zeigten einen größeren Selektivitätsunterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen, verglichen mit phenylischen Austauschern gleicher Kapazität und ähnlicher Austauscherstruktur (Mono- oder Dicarbonsäure). Einfluss auf die Selektivität der erhaltenen Ionenaustauscher nahmen bei dem gewählten Oberflächenfunktionalisierungsverfahren folgende Faktoren:

Die Spacerlänge bestimmte zum einen die Reaktivität der Monomere. Aufgrund der erhöhten Homopolymerisationstendenz der phenylischen Carbonsäuren wurden für diese Ionomere geringere Austauscherkapazitäten erhalten. Insgesamt wiesen diese Austauschergruppen die besseren Selektivitäten, verglichen mit den jeweiligen benzylichen Ionomeren, auf.

Des Weiteren nahm die Anzahl der Säuregruppen, und damit einhergehend die Austauscherdichte und Acidität der Säuregruppen, Einfluss auf die Selektivität des Kationenaustauschers. Durch Verwendung von Dicarbonsäuren und Anpassung der Eluentkonzentration gelang es, den Selektivitätsunterschied zwischen Alkali- und Erdalkalimetallionen zu verringern und gleichzeitig eine ausreichender Auflösung der einzelnen Analytationen zu gewährleisten.

Die Kapazität bestimmte die Selektivität innerhalb einer Analytgruppe. Durch Verwendung von Dicarbonsäureaustauschern war ab einer Kapazität von 20 $\mu\text{eq/g}$, bestimmt mittels Verdrängungsverfahren

und Verwendung von Kaliumnitrat, eine erfolgreiche Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen innerhalb einer angemessenen Analysenzeit möglich.

Durch Einsatz PBDMA-analoger Ionomere in der EVO-Methode konnten somit schwach saure Kationenaustauscher dargestellt werden, die das genannte Analysenproblem ohne Zusatz von komplexbildenden Eluenten zu lösen vermögen, wie es suppressierte Messungen an einem Bernsteinsäure-Austauscher zeigten.

Die synthetisierten Austauschermaterialien wurden mit Hilfe des Retentionmodells von *P. Haddad* auf sekundäre Wechselwirkungen, z.B. Komplexbildung, untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass keine sekundären Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und Analytion neben dem Ionenaustausch stattfanden. Ein interessantes Verhalten wiesen Kationenaustauscher mit Bernsteinsäure-Funktionalität auf. Diese zeigten bei der Untersuchung niederkapazitiver Austauschermaterialien eine Verringerung der effektiven Ladungen der zweiwertigen Kationen. Durch Einsatz höher kapazitiver Austauschermaterialien wurden jedoch die theoretisch zu erwartenden effektiven Ladungen von +2 bestimmt. Diese Anhängigkeit der ermittelten effektiven Ladungen von der Kapazität konnte anhand von sterischen Effekten begründet werden, wie sie auch von *P. Haddad* beschrieben wurden. Für große, polyvalente Kationen stehen aufgrund der bevorzugten Konformation der Bernsteinsäure bei niederkapazitiven Austauschern nicht immer zwei Austauschergruppen für den Ionenaustausch zur Verfügung. Die Erdalkalimetallionen verhalten sich quasi wie monovalente Kationen, was zu einer Verringerung der effektiven Ladung führte.

Problematisch erwies sich die Trennung von Natrium- und Ammoniumionen auf allen dargestellten Kationenaustauschermaterialien, die als Austauschertyp ausschließlich eine Carbonsäurefunktionalität aufwiesen. Zu diesem Zweck wurden bifunktionelle Austauscher, die über eine Phosphon- und Carbonsäuregruppe verfügten, synthetisiert. Durch Variation des Austauschertyps wurde eine Änderung der Retentionsreihenfolge von Ammonium- und Kaliumionen bewirkt. Vermutete sekundäre Wechselwirkungen zwischen dem Ammoniumion und der Phosphonsäuregruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen konnten anhand temperaturabhängiger Messungen nicht bestätigt werden. Die Auflösung von Ammonium- und Natriumionen wurde allerdings einhergehend mit einer Vergrößerung des Retentionsunterschiedes zwischen mono- und divalenten Kationen durch den Einsatz der Phosphonsäuregruppe verbessert.

Durch die Anwendung der EVO-Methode zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher bei Verwendung neuer Ionomere konnten erstmals grundlegende Erkenntnisse über den Einfluss der Austauscherstruktur auf die erhaltene Selektivitäten gewonnen werden. Der Einsatz der Dicarbonsäure-Monomere führte zur erfolgreichen Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen. Die Auflösung von Natrium- und Ammoniumionen ist eine Herausforderung, die es durch Weiterentwicklung des Funktionalisierungsverfahrens oder durch den Einsatz anderer Ionomere in Zukunft zu lösen gilt.

Interessante Variationen der Ionomerstruktur unter Einsatz der EVO-Methode wären zum einen der Einsatz einer phenylischen Monocarbonsäure, die durch Einführung elektronenziehender Substituenten am Benzolring eine Veränderung der Acidität bei gleicher Carbonsäureanzahl bewirken würde. Zum anderen könnte der Einfluss der Austauscherdichte auf die erhaltene Selektivität durch den

Einsatz von benzyllischen Tricarbonsäuren untersucht werden. Die Verwendung von phenylischen Tricarbonsäuren wäre aufgrund der vermuteten großen Homopolymerisationstendenz problematisch. Die polymerbeschichteten PBDMA-Austauscher zeigten die besten Trennleistungen der in dieser Arbeit dargestellten Kationenaustauscher, daher ist die Weiterentwicklung dieses Systems von großem Interesse. Durch Graften von präfunktionellen Copolymeren an Polystyrol-Divinylbenzol könnte eine kovalente Anbindung der funktionellen Gruppe bei gleichzeitiger pH- und Lösungsmittelstabilität des Trägermaterials gewährleistet werden. Variationen des Polymers könnten durch den Einsatz der in dieser Arbeit dargestellten Styrolcarbonsäuren anstelle des gängigen Maleinsäureanhydrid erfolgen, dadurch wäre ein Vergleich zwischen verschiedenen Funktionalisierungsverfahren möglich.

Weitere Variationen des Aufbaus der stationären Phase könnten durch die Entwicklung kovalent gebundener Latexaustauscher erfolgen. Dabei wäre der Einsatz der in dieser Arbeit synthetisierten Styrolcarbonsäuren möglich, welche durch Quervernetzung mit DVB zum Latex umgesetzt würden. Durch kovalente Anbindung des Latex mit einem hydrophilen Linker an die stationäre Phase könnten schwach saure Kationenaustauscher synthetisiert werden.

Durch Einsatz dieser Methoden könnte auch eine Abhängigkeit der Selektivität von der Zusammensetzung der stationären Phase und vom gewählten Funktionalisierungsverfahren bei identischer funktioneller Gruppe untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Adam, *J. Soc. Chem. Ind.*, **1935**, 54, 1T.
- [2] I. Taylor, H. Urey, *J. Chem. Phys.*, **1938**, 6, 429–438.
- [3] C. A. Lucy, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1000, 711–724.
- [4] Hale, *Disc. Farad. Soc.*, **1949**, 7, 79.
- [5] Kunin, *Ind. Eng. Chem.*, **1949**, 41, 1269.
- [6] H. Small, T. Stevens, W. Baumann, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1801.
- [7] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, **1979**, 186, 509–519.
- [8] M. Rey, *J. Chromatogr. Sci.*, **1989**, 27, 474.
- [9] H. Small, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 461–469.
- [10] P. Kolla, *Chromatographia*, **1987**, 23, 465–472.
- [11] O. Happel; *Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels Ionenchromatographie*; Dissertation, Phillips-Universität Marburg, **2007**.
- [12] A. Grimm; *Entwicklung stationärer Phasen für die Ionenchromatographie zur Trennung von Kohlenhydraten*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [13] D. Yan, *Fres. J. Anal. Chem.*, **1985**, 322, 474–479.
- [14] Y. Zhu, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1085, 18–22.
- [15] B. Borba, *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1155, 22–30.
- [16] M. Morbidelli, *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1154, 121–131.
- [17] J. Knöll; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [18] R. Cassado; *Elementspeziesanalytik des Antimons mittels Ionenchromatographie und Kapillarelektrophorese Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Leishmaniose*; Dissertation, Universität Hannover, **2005**.
- [19] C. A. Pohl, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 29–41.
- [20] M. Läubli, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 706, 99–102.
- [21] J. Morris, *J. Chromatogr. A*, **1992**, 602, 111–117.
- [22] G. Schwedt, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **1988**, 332, 333–337.

- [23] L. M. Nair, *J. Chromatogr. A*, **1993**, 640, 41–48.
- [24] D. Jensen, *J. Chromatogr. A*, **1993**, 640, 65–71.
- [25] M. Raskop; *Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- [26] M. Tswett, *Trav. Soc. Nat. Var.*, **1903**, 14, 1903.
- [27] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Trends Biochem Sci.*, **1977**, 2, 245.
- [28] K. Cammann, **2001**, *Instrumentelle Analytische Chemie*; Spektrum Verlag.
- [29] G. D. Christian, **1994**, *Analytical Chemistry*; John Wiley and Sons.
- [30] G. Schwedt, **1979**, *Chromatographische Trennmethode*; Georg Thieme Verlag.
- [31] R. L. M. Synge A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **1941**, 35, 1358–1368.
- [32] J. J. Van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chem. Engineer. Sci.*, **1956**, 5, 271–289.
- [33] A. Seubert, **2000**, *Praktikum der Ionenchromatographie*; Metrohm.
- [34] R. M. Wheaton, W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45, 228–233.
- [35] W. G. Haney, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1422–1423.
- [36] P. R. Haddad, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 2474–2482.
- [37] P. Haddad, *J. Chromatogr. A*, **1990**, 500, 301–315.
- [38] P. R. Haddad, P. E. Jackson, **1990**, *Ion Chromatography Principles and Applications*; Elsevier.
- [39] K. K. Unger, **1979**, *Porous Silica*; Elsevier.
- [40] K. Ohta, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 804, 171–177.
- [41] C. Sarzanini, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 301–321.
- [42] P. Nesterenko, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 769, 179–188.
- [43] B. Paull, *J. Sep. Science*, **2004**, 27, 921–930.
- [44] P. E. Jackson, C. A. Pohl, *TrAC*, **1997**, 16, 393–400.
- [45] A. Klingenberg, *J. Chromatogr. A*, **1993**, 640, 167–187.
- [46] P. Hajós, *J. Chromatogr.*, **1980**, 201, 253–257.
- [47] P. Gödecke; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [48] J. Fréchet, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3877–3882.
- [49] G. Schomburg P. Kolla, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **1987**, 327, 53–54.
- [50] Dionex; WO077533 A1, Polymer substrate coated with weak acid cation-exchange functional layer, **2005**.
- [51] Dionex; EP0134099 A2, Coated cation exchange resin and method for forming, **1985**.

- [52] J. Weiß, **2001**, *Handbuch der Ionenchromatographie*; Wiley VCH.
- [53] R. Yang, *Talanta*, **2001**, 55, 1091–1096.
- [54] C. Gatschelhofer, *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216, 2651–2657.
- [55] P. Nesterenko, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 706, 59–68.
- [56] M. Marhol, *J. Chromatogr. A*, **1974**, 102, 89–94.
- [57] P. Nesterenko, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 813, 47–53.
- [58] K. Kimura, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 2233–2237.
- [59] B. Paull, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 964, 113–122.
- [60] <http://www.hamiltoncomp.com/cgi-shl/proc.exe/hcoc?applist2314>, Abrufdatum: 20.03.2007.
- [61] M. Rey, C. Pohl, *J. Chromatogr. A*, **1996**, 739, 87–87.
- [62] J. Fritz, T. Gjerde, **2009**, *Ion chromatography*; Wiley-VCH.
- [63] M. J. Shaw, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 997, 3–11.
- [64] B. Paull, *Analyst*, **2003**, 128, 335–344.
- [65] P. Hatsis, C. A. Lucy, *Analyst*, **2001**, 126, 2113–2118.
- [66] M. Rey, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 850, 239–245.
- [67] M. Rey, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 920, 61–68.
- [68] M. Rey, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 997, 199–206.
- [69] Entnommen aus den Produktangaben des Herstellers Firma Dionex.
- [70] J. Weiß D. Jensen, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375, 81–98.
- [71] M. Läubli, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 706, 103–107.
- [72] B. Tieke, **2005**, *Makromolekulare Chemie*; Wiley-VCH.
- [73] J. M. G. Cowie, **1991**, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*.
- [74] H. Saechting, **1992**, *Kunststoff Taschenbuch*; Carl Hanser Verlag.
- [75] T. Alfrey, *J. Polym. Sci.*, **1946**, 1, 75–82.
- [76] T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **1947**, 2, 101.
- [77] J. Ugelstad, *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 737–744.
- [78] I. Halász, K. Martin, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 954–961.
- [79] P. Kolla; *Polymerbeschichtetes Kieselgel als stationäre Phase für die HPLC mit Kationenaustauschereigenschaften*; Dissertation, Universität Saarbrücken, **1988**.
- [80] W. J. Bailey, **1972**, *Macromolecular Synthesis- A Periodic Publication of Methods for the Preparation of Macromolecules*; John Wiley Sons.

- [81] A. Rieß; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [82] www.akzonobel.com, Abrufdatum: 08.07.2009.
- [83] P. G. Daniele, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1093–1107.
- [84] K. Schabram; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [85] C. S. Marvel, T. H. Shepherd, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 599–605.
- [86] G. E. K. Branch, **1941**, *The Theory of Organic Chemistry*; Prentice-Hall.
- [87] C. Morton, *Trans. Faraday Soc.*, **1927**, 22, 713.
- [88] http://www2.lsddiv.harvard.edu/labs/evans/pdf/evans_pKa_table.pdf, Abrufdatum: 23.10.2009.
- [89] M. Raskop; Schriftliche Mitteilung.
- [90] V. Theis; Mündliche Mitteilung.
- [91] P. Jones, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 813, 47–53.
- [92] Hünig, **2007**, *Integriertes Organisch-Chemisches Praktikum*; Lehmanns Media.
- [93] Z. Y. Whang, *Macromolecules*, **2006**, 39, 7502–7509.
- [94] L. McClure S. Wright, *Org. Prep. Proc. Int.*, **1994**, 26, 602–604.
- [95] M. Tahan, *Isr. J. Chem.*, **1972**, 10, 835–839.
- [96] Sherwin-Williams Company; US 5410078, Styrene-based dicarboxylic acid-functional monomers and polymers prepared from same, **1995**.
- [97] BASF AG; DE 4316024A1, **1993**.
- [98] L. R. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 377–382.
- [99] V. Bertini, *Tetrahedron*, **2004**, pages 11407–11414.
- [100] E. Winslow, A. Laferriere, *J. Polym. Sci.*, **1962**, 60, 65–80.
- [101] S. Rectanus; *Reaktive Copolymere mit 4-Vinylphthalsäureanhydrid und ihre Anwendungen als Phasenvermittler in Polymerlegierungen*; Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1995**.
- [102] A. Duchene, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1647–1649.
- [103] M. Makosza, *Synthesis*, **2001**, 9, 1311–1312.
- [104] Der Dimethylsulfid-Komplex wurde von Dipl.-Chem. N. Niehage zur Verfügung gestellt.
- [105] D. Massiot, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 3, 770–775.
- [106] HyperChem, release 6.03, Hypercube, Inc.: Gainesville, FL, 2000.
- [107] V. R. Meyer, **2004**, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*; Wiley-VCH.
- [108] P. W. Atkins, **1996**, *Physikalische Chemie*; VCH.

- [109] www.chemie.uni-regensburg.de/organik, Abrufdatum: 14.06.09.
- [110] F. Helfferich, **1995**, *Ion exchange*.
- [111] C. Johnson, G. Ellam, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 2284–2286.
- [112] I. Alfonso, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 374–382.
- [113] P. Gans, *Talanta*, **1996**, 43, 1739–1753.
- [114] G. Klebe, **2009**, *Wirkstoffdesign: Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen*.
- [115] W. Vogt, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 139–149.
- [116] I. M. Kolthoff, I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3055–3057.
- [117] R. Winschel; *Sulfinsäurederivate als Initiatoren zur Emulsionspolymerisation*; Dissertation, Universität Hamburg, **2004**.
- [118] C. G. Willson, *Macromolecules*, **2004**, 37, 377–384.
- [119] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, **2002**, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme Verlag.
- [120] M. Nowak; *Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie - Neue Strategien zur Herstellung und Charakterisierung*; Dissertation, Universität Hannover, **1999**.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|---|
| AAS | Atomabsorptionsspektrometrie |
| AES | Atomemissionsspektrometrie |
| AIBN | Azobisisobutyronitril |
| ATR | abgeschwächte Totalreflexion |
| DBP | Dibenzoylperoxid |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| EVB-DVB | Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol |
| EtOAc | Essigsäureethylester |
| FT | Fourier Transformation |
| GC | Gaschromatographie |
| GLC | engl. <i>gas-liquid chromatography</i> |
| GSC | engl. <i>gas-solid chromatography</i> |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. <i>high performance liquid chromatography</i> |
| IC | Ionenchromatographie, engl. <i>ion chromatography</i> |
| ICE | Ionenausschlusschromatographie, engl. <i>ion chromatography exclusion</i> |
| ICP | induktiv gekoppeltes Plasma, engl. <i>inductively coupled plasma</i> |
| IR | Infrarotspektroskopie |
| LDA | Lithiumdiisopropylamid |
| LLC | engl. <i>liquid-liquid chromatography</i> |
| LM | Lösungsmittel |
| LSC | engl. <i>liquid-solid chromatography</i> |
| MAS | engl. <i>magic angle spinning</i> |
| MPIC | engl. <i>mobile phase ion pair chromatography</i> |
| MS | Massenspektrometrie |
| MSA | Maleinsäureanhydrid |
| n.b. | nicht bestimmt |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> |
| PBDMA | Polybutadienmaleinsäureanhydrid |
| PS-DVB | Polystyrol-Divinylbenzol |
| PSMA | Polystyrolmaleinsäureanhydrid |
| RT | Raumtemperatur |
| SEC | Größenausschlusschromatographie, engl. <i>size exclusion chromatography</i> |
| Tp/m | Trennböden pro Meter, engl. <i>theoretical plates per meter</i> |
| UV | Ultraviolett |
| Valerie | Azobiscyanvaleriansäure |
| VIS | engl. <i>visible</i> |

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Anne Katharina Rieß
Anschrift Schwanallee 30a, 35037 Marburg
Geburtsdatum 16.03.1981

Schulbildung

| | | |
|-------------------|---|-------------|
| 08/1987 - 07/1991 | Singbergschule Wölfersheim, Grundschule | Wölfersheim |
| 08/1991 - 05/2000 | St. Lioba-Schule, Abitur | Bad Nauheim |

Studium

| | | |
|-------------------|--|---------|
| 10/2000 - 04/2006 | Diplomstudiengang Chemie, Philipps-Universität Marburg | Marburg |
| 08/2005 - 04/2006 | Diplomarbeit, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Seubert | Marburg |

„Untersuchungen zur Herstellung von polymerbeschichteten Kieselgelen zum Einsatz in der Kationenchromatographie“

Berufspraxis

| | | |
|-------------------|--|---------|
| 04/2006 - 12/2009 | Wissenschaftl. Mitarbeiterin, Philipps-Universität Marburg Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Seubert | Marburg |
|-------------------|--|---------|

Promotion

| | | |
|-------------------|---|---------|
| 04/2006 - 12/2009 | Disseration, Philipps-Universität Marburg Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Seubert „Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse mono- und divalenter Kationen“ | Marburg |
|-------------------|---|---------|

Ich versichere, dass ich meine Dissertation

Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse mono- und divalenter Kationen

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich beschriebenen Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Unterschrift (Vor- und Zuname)